

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/20644 A2

(51) International Patent Classification⁷: **C08G 81/00**

(21) International Application Number: **PCT/EP01/10444**

(22) International Filing Date:
10 September 2001 (10.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/231,902 11 September 2000 (11.09.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **UNIVERSITE DE LIEGE** [BE/BE]; ANTHEUNIS, Nicole, Quai Van Beneden 25, B-4020 Liège (BE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **BAIDAK, Alexandre** [—/BE]; Place de Bronckart 2, B-4000 Liège (BE). **BRASSINE, Christine** [BE/BE]; Rue du Maupassage 20, B-6723 Habay-L'a-Vieille (BE). **LIEGEOIS, Jean-Marie** [BE/BE]; Moulin de Wadeloux, 411, B-4654 Charneuxus (BE). **OUHADI, Trazollah** [BE/BE]; Quai Gloesener 5, B-4000 Liège (BE).

(74) Agent: **UNIVERSITE DE LIEGE**; Anthéunis, Nicole, Quai Van Beneden, 25, B-4020 Liège (BE).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian

patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: **UNIVERSAL COMPATIBILIZING AGENT FOR POLYOLEFINES AND POLAR PLASTICS**

(57) Abstract: Product, method and use of a copolymer AB as a compatibilizing agent between a polar thermoplastic polymer C and a polyolefine D. The method of making AB comprise the steps of: a) melting a copolymer (A) comprising a larger amount of methylmethacrylate units and a smaller amount of functional vinyl or (meth)acrylate units wherein functional moiety is selected in the group consisting of (a hydroxyl, a carboxylic, a glycidyl or an amine functional group); together with maleic anhydride grafted polypropylene (B) allowing condensation reaction to occur between the functions under "A" and the anhydride under "B"; b) the condensation copolymer obtained under a) is further melt together with the two polymers C and D to be homogenized, or melt processed as an interlayer between the two molten polymers.

WO 02/20644 A2

Universal compatibilizing agents for polyolefines and polar plastics

Promoting the adhesion between two immiscible polymers has been a concern of
5 increasing interest. Most useful applications are polymer alloying in very fine
dispersion of one polymer into the other, and laminated structures and profiles
obtained by coextrusion or colamination for example.

Various solutions have been proposed to induce some degree of interfacial
bonding between two polymers exhibiting no or poor mutual adhesion. Among
10 others, a favorite route is interleaving a third polymeric component whose
segments provide good spontaneous adhesion with either component
respectively. Master examples are di-block copolymers made by anionic
polyaddition [references: S. H. Anastasiadis, I. Gancarz and J. T. Koberstein,
Macromolecules 1989, 22, 1449-1453; C. Creton, E. J. Kramer, C.-Y. Hui and
15 H. R. Brown, *Macromolecules* 1992, 25, 3075-3088]. Unfortunately, none of the
existing commercial block copolymers is suitable to provide enough bonding
strength between a polyolefine D such as polypropylene and a polar polymer C
such as polyvinyl halide, polyvinylidene halide, poly(meth)acrylate, polyester, or
polycarbonate.

20 It has been found surprisingly that a suitable compatibilizing agent AB of binary
or ternary mixtures comprising at least one compound of the two above cited
series of polymers C and D, can be obtained by the following way :

i. A copolymer (A) comprising a larger amount of methylmethacrylate units and
a smaller amount of functional vinyl or (meth)acrylate units wherein the
25 functional moiety is characterized as being a hydroxyl, a carboxylic, a glycidyl
or an amine functional group.

ii. The copolymer A described under "i" is melt processed together with maleic
anhydride grafted polypropylene (B) allowing condensation reaction to occur
30 between the functions under "i" and the anhydride under "ii".

iii. The new segmented multiblock copolymer obtained under "ii", is further melt processed together with the two polymers C and D to be homogenized, or melt processed as an interlayer between the two molten polymers.

5

Accordingly, the present invention provides a method of making a copolymer AB as a compatibilizing agent between a polar thermoplastic polymer C and a polyolefine D comprising the steps of:

- 10 a) melting a copolymer (A) comprising a larger amount of methylmethacrylate units and a smaller amount of functional vinyl or (meth)acrylate units wherein functional moiety is selected in the group consisting of (a hydroxyl, a carboxylic, a glycidyl or an amine functional group);
- together with maleic anhydride grafted polypropylene (B) allowing condensation reaction to occur between the functions under "A" and the anhydride under "B";
- 15 b) the condensation copolymer obtained under a) is further melt together with the two polymers C and D to be homogenized, or melt processed as an interlayer between the two molten polymers.

20 In a preferred embodiment of the invention, the copolymer A contains 0.02 to 6 (x) mole percent of structural units bearing the functional group, the grafted copolymer B contains from 0.2 to 3 (y) mole percent of maleic anhydride units, the ratio of copolymer A and grafted copolymer B in the multiblock copolymer AB is such that the ratio x over y lies between 10 and 1 and preferably between 6 and 2.

25 In another preferred embodiment of the invention, the copolymer A contains between 0.1 to 6 mole percent of 2-hydroxyethyl(meth)acrylate and its weight average molecular weight (measured as PS equivalent molecular weight) is between 40000 and 500000 g/mol, preferably between 150000 and 500000 g/mol.

30 The copolymer A is easily obtained for example by solution polymerization in a suitable solvent such as methylethylketone (MEK), using a thermal initiator.

The present invention also provides a use of copolymer AB as defined above as a compatibilizing agent between a polar thermoplastic polymer C like polyvinyl halide homo or copolymer, polyvinylidene halide homo or copolymer,
5 poly(meth)acrylate, polyester, or polycarbonate and a polyolefine D as single polymer or in blend with other polyolefines.

Polyolefine D can be polypropylene homo or copolymer with one of more co-monomer and made either with Ziegler-Natta catalyzer or with single site
10 catalyzer. Polypropylene copolymer can have random or multisequence structure including the reactor made copolymer known as block copolymer.

Polyolefine D can also be a homo polyethylene or a co-polyethylene with zero to 50 wt % of a co-monomer with a number of carbones from 3 to 20.
15

Endly polyolefine D can be a blend of a polymer D defined above with a polyolefinic rubber like EPDM, butyl rubber, BR, SBR.

Maleic anhydride grafted polypropylene is available in various grades and can be
20 supplied by DuPont under the trademark FUSABOND®, by Exxon under the trademark EXXELOR®, by Uniroyal under the trademark POLYBOND®, by Atofina under the trademark OREVAC™ for example.

Example 1:

25 In a 2 liter stirred reactor, 840 g of methylethylketone, 274 g of methylmethacrylate, 6 g of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and 2.8 g of azobis(isobutyronitrile) are introduced. The oxygen is removed by flushing dry nitrogen in the solution. The temperature is raised to 66 °C. The solution is reacted over 24 hours at 66 °C. An additional 1.4 g of azobis(isobutyronitrile) is
30 added to the solution and the reaction is carried on during 12 more hours. The

copolymer is recovered by precipitation of the solution in deionized water as non solvent and then dried. The yield obtained is 95 % for the methylmethacrylate and 100 % for the HEMA. The copolymer is characterized
5 by weight average molecular weight of 152000 g/mol as measured by gel permeation chromatography.

The reactive melt processing leading to the copolymer AB is carried on by mixing 200 g of copolymer A, as prepared following the above description, and
10 100 g of copolymer B, FUSABOND® MD-353D, on a two roll mill at 180 °C during 30 minutes.

Sandwich elements consisting of a polypropylene sheet (1 mm thick) and a polyvinylidene fluoride sheet (2 mm thick) are bonded with a thin film (100
15 microns thick) of copolymer AB. The sandwiches are bonded by pressing the above construction during 15 minutes at 150 °C. The adhesion between the two sheets is tested by means of a U-peel test (reference: S. Wu, *Polymer interface and adhesion*, M. Dekker Inc., New York, 1982). A fracture energy (G) of 1607 J/m² has been measured.

20

Examples 2 to 5:

In the example 2 to 4, the same experimental procedure as described in the example 1 has been followed. The HEMA amount introduced in the copolymer A is varied (see the following table) as well as the weight average molecular
25 weight, by means of a transfer agent (dodecanethiol-DDT). The measured fracture energies (G) are given for each example.

30

5

| | Example number | mol % HEMA in | | copolymer A | wt % DDT ^a | Mw |
|---|---------------------|------------------------|-----------------------|-------------|-----------------------|------|
| | | (g/mol) of copolymer A | | | | |
| | | x/y | G (J/m ²) | | | |
| | 2 | 1.68 | 0.49 | 94000 | 2.3 | 1036 |
| | 3 | 1.76 | 0.17 | 222000 | 2.4 | 1513 |
| 5 | 4 | 5.09 | 0 | 172000 | 5.4 | 1659 |
| | 5:without copolymer | - | - | - | - | 63 |

^a: This percentage is relative to the initial total mass of monomers used in the synthesis of copolymer A.

10 Example 6:

The blending of polyvinylidene fluoride with polypropylene is evaluated with and without using the copolymer AB. In particular, the blend of 19 weight percent of polyvinylidene fluoride, 76 weight percent of polypropylene and 5 weight percent of a copolymer AB (copolymer number 5 in the table presented above) prepared on a two roll mill (roll diameter: 110 mm; temperature: 180 °C; roll speed: 15 rpm; gap: 1 mm) leads to a two phase material presenting particles whose diameter ranges between 3 and 10 μm whereas the blending of polyvinylidene fluoride and polypropylene without copolymer displays particles characterized by a larger diameter, between 15 and 80 μm .

CLAIMS

1. Method of making a copolymer AB as a compatibilizing agent between a polar thermoplastic polymer C and a polyolefine D comprising the steps of:
- 5 a) melting a copolymer (A) comprising a larger amount of methylmethacrylate units and a smaller amount of functional vinyl or (meth)acrylate units wherein functional moiety is selected in the group consisting of (a hydroxyl, a carboxylic, a glycidyl or an amine functional group);
- together with maleic anhydride grafted polypropylene (B) allowing condensation
- 10 reaction to occur between the functions under "A" and the anhydride under "B";
- b) the condensation copolymer obtained under a) is further melt together with the two polymers C and D to be homogenized, or melt processed as an interlayer between the two molten polymers.
- 15
2. Method according to claim 1 wherein the copolymer (A) contains 0.02 to 6 (x) mole percent of structural units bearing the functional group, the grafted copolymer (B) contains from 0.2 to 3 (y) mole percent of maleic anhydride units, the ratio of copolymer A and grafted copolymer B in the multiblock copolymer
- 20 AB is such that the ratio x over y lies between 10 and 1 and preferably between 6 and 2.
3. Method according to claim 2 wherein the copolymer (A) contains between 0.1 to 6 mole percent of 2-hydroxyethyl(meth)acrylate and its weight average
- 25 molecular weight is between 40000 and 500000 g/mol, preferably between 150000 and 500000 g/mol.
4. Use of copolymer AB obtained by the method according to claim 1 to 3 as a compatibilizing agent between a polar thermoplastic polymer C and a
- 30 polyolefine D .

5. Use of copolymer AB according to claim 4 wherein the Polyolefine D is a polypropylene homo or a copolymer with one of more co-monomer.
- 5 6. Use of copolymer AB according to claim 4 wherein the Polyolefine D is a homo polyethylene or a co-polyethylene with zero to 50 wt % a co-monomer with a number of carbone from 3 to 20.
- 10 7. Use of copolymer AB according to anyone of claim 4 to 6 wherein the Polyolefine D is a blend with a polyolefinic rubber.
8. Use of copolymer AB according to Claim 7 with a rubber phase partially or fully crosslinked.
- 15 9. Use of copolymer AB according to Claims 4 to 8 with additive like inorganic filler and well known polymer stabilizers.
10. Copolymer AB obtained by the method according to anyone of claim 1 to 3

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/20644 A3(51) International Patent Classification⁷: C08G 81/02,
C08L 23/10CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(21) International Application Number: PCT/EP01/10444

Declarations under Rule 4.17:

(22) International Filing Date:
10 September 2001 (10.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/231,902 11 September 2000 (11.09.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): UNIVERSITE DE LIEGE [BE/BE]; ANTHEUNIS, Nicole, Quai Van Beneden 25, B-4020 Liège (BE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BAIDAK, Alexandre [BE/GB]; 19, Lime Road, Guisborough, TS14 6JL (GB). BRASSINE, Christine [BE/BE]; Rue du Mau-passage 20, B-6723 Habay-La-Vieille (BE). LIEGEOIS, Jean-Marie [BE/BE]; Moulin de Wadeux, 411, B-4654 Charneux (BE). OUHADI, Trazollah [BE/BE]; Quai Gloesener 5, B-4000 Liège (BE).

(74) Agent: UNIVERSITE DE LIEGE; Anthéunis, Nicole, Quai Van Beneden, 25, B-4020 Liège (BE).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:

2 May 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: UNIVERSAL COMPATIBILIZING AGENT FOR POLYOLEFINES AND POLAR PLASTICS

(57) Abstract: Product, method and use of a copolymer AB as a compatibilizing agent between a polar thermoplastic polymer C and a polyolefine D. The method of making AB comprise the steps of: a) melting a copolymer (A) comprising a larger amount of methylmethacrylate units and a smaller amount of functional vinyl or (meth)acrylate units wherein functional moiety is selected in the group consisting of (a) hydroxyl, a carboxylic, a glycidyl or an amine functional group; together with maleic anhydride grafted polypropylene (B) allowing condensation reaction to occur between the functions under "A" and the anhydride under "B"; b) the condensation copolymer obtained under a) is further melt together with the two polymers C and D to be homogenized, or melt processed as an interlayer between the two molten polymers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 01/10444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G81/02 C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199405 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1994-040099 XP002190638 & JP 05 345868 A (KURARAY CO LTD), 27 December 1993 (1993-12-27) | 1,10 |
| Y | abstract | 1-10 |
| Y | --- "MODIFICATION OF POLYAMIDE BY A CRYSTALLINE POLYOLEFIN AND GRAFT COPOLYMER" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, no. 332, 1 December 1991 (1991-12-01), pages 913-917, XP000274621 ISSN: 0374-4353 the whole document --- -/-- | 1-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2002

Date of mailing of the international search report

11/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: 701 Application No

PCT/E /10444

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No |
|----------|---|----------------------|
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 198601 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1986-004879 XP002190639 & JP 60 233131 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 19 November 1985 (1985-11-19) abstract --- | 1, 10 |
| A | "POLYPROPYLENE/POLAR POLYMER BLENDS" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, no. 330, 1 October 1991 (1991-10-01), pages 726-734, XP000264983 ISSN: 0374-4353 the whole document --- | 1 |
| A | EP 0 335 649 A (ROHM & HAAS) 4 October 1989 (1989-10-04) claim 1 --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 199051 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1990-380881 XP002190640 & JP 02 276841 A (OJI YUKA GOSEISHI KK), 13 November 1990 (1990-11-13) abstract --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 199211 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1992-085310 XP002190641 & JP 04 028743 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 31 January 1992 (1992-01-31) abstract ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10444

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP 5345868 | A | 27-12-1993 | NONE | |
| JP 60233131 | A | 19-11-1985 | NONE | |
| EP 0335649 | A | 04-10-1989 | DK 552689 A | 06-11-1989 |
| | | | US 4957974 A | 18-09-1990 |
| | | | AT 141933 T | 15-09-1996 |
| | | | AU 3171689 A | 05-10-1989 |
| | | | BE 1003120 A5 | 03-12-1991 |
| | | | CN 1041765 A | 02-05-1990 |
| | | | CN 1092782 A | 28-09-1994 |
| | | | DE 3910062 A1 | 26-10-1989 |
| | | | DE 68927018 D1 | 02-10-1996 |
| | | | DE 68927018 T2 | 20-03-1997 |
| | | | DK 149389 A | 30-09-1989 |
| | | | EP 0335649 A2 | 04-10-1989 |
| | | | FI 891479 A | 30-09-1989 |
| | | | FR 2629462 A1 | 06-10-1989 |
| | | | GB 2216892 A , B | 18-10-1989 |
| | | | JP 2261811 A | 24-10-1990 |
| | | | JP 2022316 A | 25-01-1990 |
| | | | JP 2781197 B2 | 30-07-1998 |
| | | | NL 8900757 A | 16-10-1989 |
| | | | NO 175537 B | 18-07-1994 |
| | | | NO 941044 A | 27-12-1989 |
| | | | US 5433984 A | 18-07-1995 |
| | | | US 5128410 A | 07-07-1992 |
| | | | US 5229456 A | 20-07-1993 |
| | | | US 5202380 A | 13-04-1993 |
| | | | AU 625059 B2 | 02-07-1992 |
| | | | BR 8901431 A | 14-11-1989 |
| | | | IL 89774 A | 13-05-1993 |
| | | | IT 1232713 B | 04-03-1992 |
| | | | KR 179357 B1 | 15-05-1999 |
| | | | NZ 228468 A | 27-08-1991 |
| | | | ZA 8902168 A | 26-02-1992 |
| | | | US 4997884 A | 05-03-1991 |
| | | | US 5035933 A | 30-07-1991 |
| | | | US 5147932 A | 15-09-1992 |
| | | | US 5300570 A | 05-04-1994 |
| JP 2276841 | A | | NONE | |
| JP 4028743 | A | 31-01-1992 | JP 2897344 B2 | 31-05-1999 |

合を直接重合させてオリゴオレフィン鎖を延長することは極めて困難である。

本発明者等は、高分子反応により合成した両末端ビニル基含有オリゴプロピレンと両末端にヒドロキシ基を有するポリジメチルシロキサンとのブロック共重合体の合成を J. Polymer Science, 34, 36525 (1996)に報告した。しかしながら、
5 このブロック共重合体については、それがブロック共重合体であることを証明するための追試が必要である。

Macromolecules, 12, 848, 853 (1979)には、アントラセンまたはウラシル、チミンなどのピリミジン塩基が、照射光の波長を選択することにより二量化と解離とが可逆的に生起することが報告されている。

10 本発明の目的は、ポリオレフィン類の高度制御熱分解により得られるオリゴオレフィンのオリゴオレフィン鎖をセグメントとして含有する新規機能性物質類およびそれらの製造方法を提供することにある。

上記機能性物質類はオリゴオレフィン鎖の末端にパーフルオロアルキル基を有する両親媒性を示す機能性物質、光重合／解離可逆性基含有テレケリックオリゴ
15 マーからなる光重合可能な機能性物質、およびその重合体からなる光および／または熱解離性の機能性物質、加水分解性のオリゴオレフィン／オリゴオレフィン・ブロック共重合体、ならびにオリゴオレフィン鎖およびポリジメチルシロキサン鎖を含むポリマレイミドを包含する。

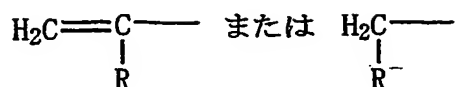
20 別の目的は、末端ビニリデン二重結合を有するオリゴ（1-ブテン）を提供することにある。

発明の開示

本発明は、ポリオレフィン類の高度制御熱分解によって得られる
下記一般式（1）



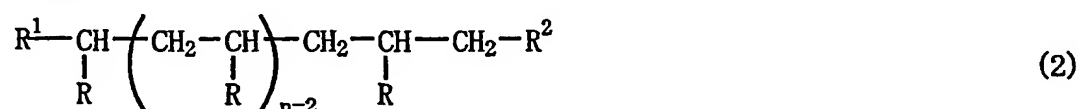
25 （式中、 R^0 は、



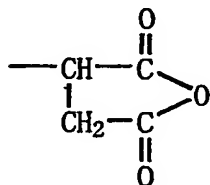
を表し、R は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、フェニル基、メチル/エチル混合基またはメチル/水素混合基を表し、n は 2 ~ 100 の整数である) で表される、両末端または片末端にビニリデン基を有するオリゴオレフィン、および該オリゴオ

5 レフィンのビニリデン二重結合を修飾して得られる

下記一般式 (2)



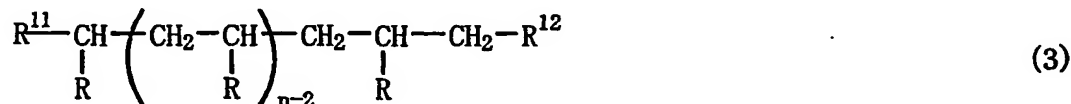
(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、R¹ は H-、R²-CH₂-または R³-CH₂-を表し、R² は -OH または



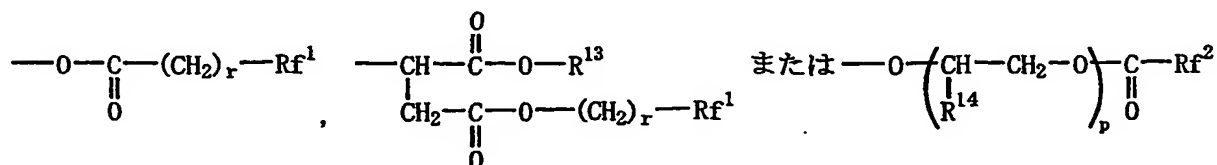
10

を表し、R³ は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基またはアルケニル基を表す) で表される末端官能性基含有オリゴオレフィンから誘導される官能基 (なお、この中にはエポキシ基も含まれる) を含有するオリゴオレフィン鎖を分子中に少なくとも 1 つ含む物質であって、

15 下記一般式 (3)



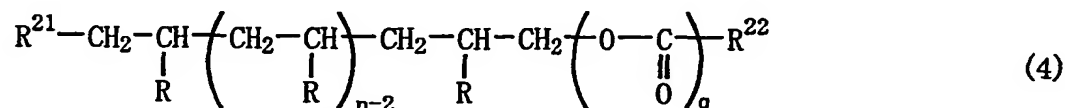
(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、R¹¹ は、H-、CH₃-、HO-CH₂-または R¹²-CH₂-を表し、R¹² は、



20 (式中、R¹³ は H-、Rf¹-(CH₂)_r-またはポリ(オキシアルキレン)基を表し、R¹⁴

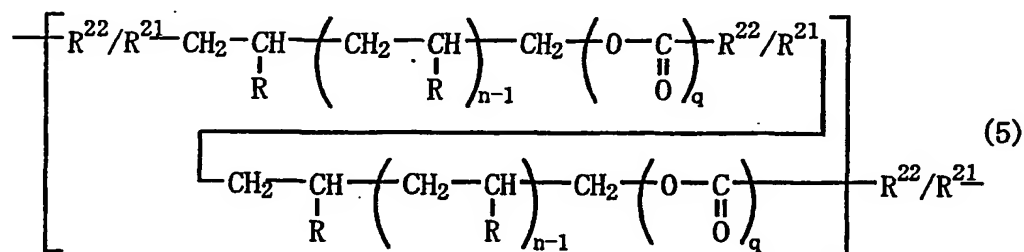
は、H—または CH₃—を表し、Rf¹および Rf²はそれぞれ独立して炭素数 1～20 のパーフルオロアルキル含有基を表し、r は 0 または 1 であり、p は 2 p (左右合計) / n が 0.1～10 の範囲である) で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にパーフルオロアルキル基を有する両親媒性を示す機能性物質、

5 下記一般式 (4)



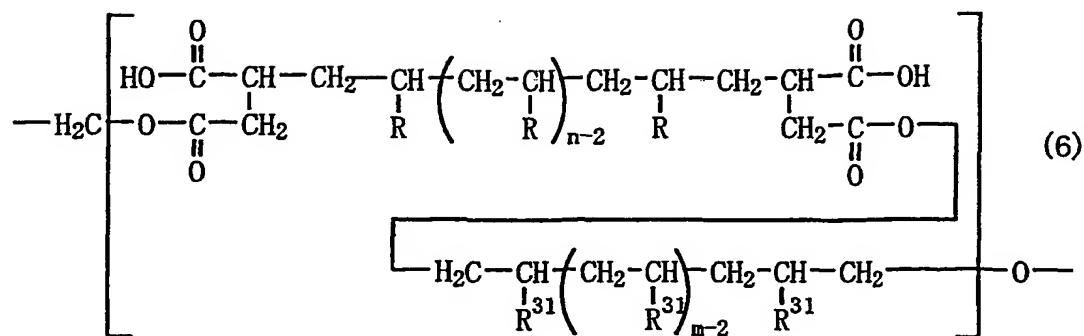
(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、R²¹は R²²-(C(O)O)_q—または R²³— (ここで R²³は水素、ヒドロキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基またはアルケニル基を表す) を表し、q は 0 または 1 であり、R²²は q が 1 のとき
10 アントラニル基、q が 0 のときピリミジル基、ウラシル基またはチミジル基から選択される 300 nm 以上の長波長の活性光線の露光により二量化し得る光官能性基を表す) で表されるオリゴオレフィン鎖の末端に光重合／解離可逆性基を含有するテレケリックオリゴオレフィンからなる光重合性を示す機能性物質、

下記一般式 (5)



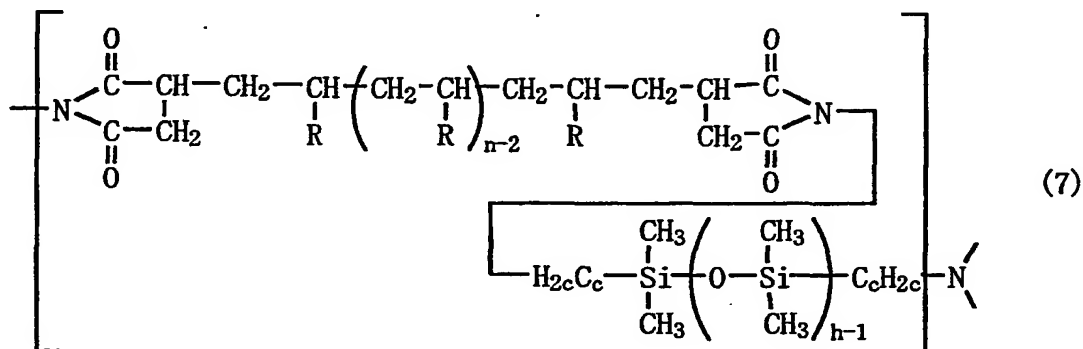
(式中、R、n、q、R²¹および R²²は前記定義したとおりの意味を表す) を繰返し単位とする、上記一般式 (4) で表される光重合／解離可逆性基含有テレケリックオリゴオレフィンの 2 分子以上を光重合させてなる重合体からなる光および
/または熱解離性を示す機能性物質、

20 下記一般式 (6)



(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、R³¹ は炭素数 1～3 のアルキル基またはフェニル基を表し R と同一でも異なってもよく、m は 1～100 の整数であり n と同一でも異なってもよい) を繰返し単位とするオリゴオレフィン鎖のマルチブロック共重合体からなる加水分解性を示す機能性物質、および

下記一般式 (7)

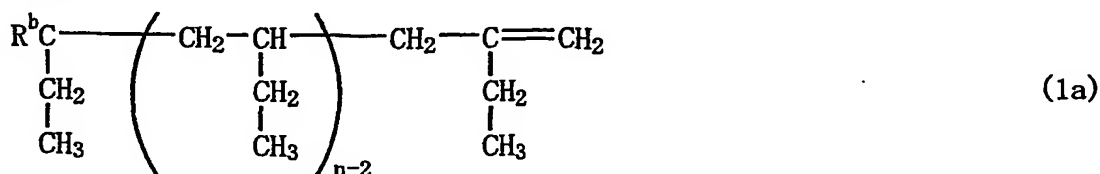


(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、c は 1～10 の整数であり、h は 1～100 の整数である) を繰返し単位とするオリゴオレフィン鎖とポリジメチルシロキサン鎖とを有するポリマレイミドからなるマイクロ相分離構造形成性の機能性物質、

よりなる群から選択されることを特徴とする機能性物質である。

別の本発明は、ポリ(1-ブテン)の熱分解生成物であって、

下記一般式 (1a)



(式中、 R^b は H_2 —または $H_2C=$ を表し、 n は15～100の整数である)で表される両末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)および片末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)を包含し、1分子当たりの平均末端ビニリデン基数(f_{TVD} 値)が1.53～1.75、数平均分子量(M_n)が1000～5000、
5 分子量分布の分散度(M_w/M_n)が2.5以下であることを特徴とする末端ビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)である。

図面の簡単な説明

図1 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン))および実施例3-1で合成された末端マレイ
10 ン化オリゴ(1-ブテン)のIRスペクトル。

図中、a : 末端ビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)

b : 末端マレイン化オリゴ(1-ブテン)

図2 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリ
15 ン基を有するオリゴ(1-ブテン))の 1H -NMRスペクトル。

図3 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリ
ン基を有するオリゴ(1-ブテン))の ^{13}C -NMRスペクトル。

図4 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリ
ン基を有するオリゴ(1-ブテン))の平均末端ビニリデン基数(f_{TVD} 値)対熱分
20 解時間曲線。

図5 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリ
ン基を有するオリゴ(1-ブテン))の数平均分子量(M_n)および分子量分布の分散
度(M_w/M_n)対熱分解時間曲線。

図6 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリ
25 ン基を有するオリゴ(1-ブテン))のDSC曲線

図7 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリ
ン基を有するオリゴ(1-ブテン))のTG曲線。

図8 実施例1-1で得られたポリ(1-ブテン)の熱分解生成物(末端ビニリ

ン基を有するオリゴ(1-ブテン))の収率対熱分解時間曲線。

図9 実施例2-1で合成された iPP-OH および実施例4-1で合成された iPP-DRF8のIRスペクトル。

5 図10 実施例2-1で合成された iPP-OH および実施例4-1で合成された iPP-DRF8の ^1H -NMRスペクトル。

図11 実施例2-1で合成された iPP-OH および実施例4-1で合成された iPP-DRF8の ^{13}C -NMRスペクトル。

図12 実施例3-2で合成された iPP-MA および実施例4-2で合成された iPP-TCRF8のIRスペクトル。

10 図13 実施例3-2で合成された iPP-MA および実施例4-2で合成された iPP-TCRF8の ^{13}C -NMRスペクトル。

図14 実施例4-2で合成された iPP-TCRF8の ^1H -NMRスペクトル。

図15 実施例4-4で得られた SD-PEO-1の ^1H -NMRスペクトル。

図16 実施例4-4で得られた SD-PEO試料の表面張力/コポリマー濃度曲線。

15 図17 実施例4-4で得られた SD-PEO試料のミセル平均粒径/コポリマー濃度曲線。

図18 実施例4-4で得られた SD-PEO-RfのIRスペクトル。

図19 実施例4-4で得られた SD-PEO-Rf試料の表面張力/コポリマー濃度曲線。

20 図20 実施例4-5で測定したGPC曲線。

図中、実線：トリブロック共重合体 (iPP-b-PEO)、

鎖線：両末端ヒドロキシ基含有ポリプロピレン (iPP-OH)、

点線：両末端ビニル基含有ポリプロピレン (iPPv)。

図21 実施例4-6で得られた ^{13}C -NMRスペクトル。

25 図中、(a)：両末端ヒドロキシ基含有ポリプロピレン (iPP-OH)、

(b)：トリブロック共重合体 (iPP-b-PEO)。

図22 実施例4-6で得られたトリブロック共重合体 (iPP-b-PEO) 希薄水溶液の表面張力。

図 2 3 実施例 4-6 で測定した水性媒体中のトリブロック共重合体 (iPP-b-PEO) 分散体の粒径分布。

図 2 4 実施例 4-6 で測定した試料の IR スペクトル。

図 2 5 実施例 4-6 で測定した試料の表面張力/コポリマー濃度曲線。

5 図 2 6 実施例 4-7 で合成されたテレケリックプロピレンオリゴマーおよびその合成に使用した両末端ヒドロキシ基含有プロピレンオリゴマーの ^1H -NMR スペクトル。

図 2 7 実施例 4-8 で得られたテレケリックプロピレンオリゴマー重合体の GPC 曲線。

10 図 2 8 実施例 4-8 で得られた反応混合物の GPC 曲線。

図 2 9 実施例 4-8 で得られた反応混合物の GPC 曲線。

図 3 0 実施例 4-9 で合成した iPP-b-iPP の IR スペクトル。

図 3 1 実施例 4-9 で合成した iPP-b-iPP の ^{13}C -NMR スペクトル。

図 3 2 実施例 4-9 で合成した iPP-b-iPP の GPC 曲線。

15 図 3 3 実施例 4-10 で得られた iPP-PDMS の ^1H -NMR スペクトル。

図 3 4 実施例 4-10 で得られた iPP-PDMS の GPC 曲線。

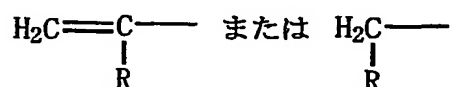
図 3 5 実施例 4-10 で得られた iPP-PDMS の DSC 曲線。

発明実施の形態

20 本発明は、下記一般式 (1)



(式中、 R^0 が、



を表し、R は炭素数 1~3 のアルキル基、フェニル基、メチル/エチル混合基またはメチル/水素混合基を表し、n は 2~100 の整数である) で表される、両末端または片末端にビニリデン二重結合を有するオリゴオレフィンを出発物質と

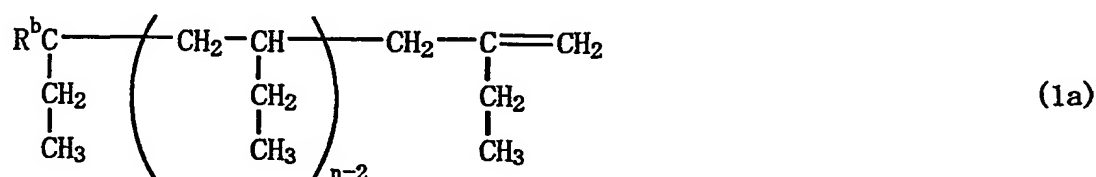
25

する。

上記オリゴオレフィン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(1-ペンテン)、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/1-ブテン共重合体などの脂肪族ポリオレフィン類、またはポリスチレンなどの芳香族ポリオレフィン類を高度制御熱分解して得られる、一般式(1)中のRが上記原料ポリマーのそれぞれに由来するメチル基、エチル基、プロピル基、メチル/水素混合基、メチル/エチル混合基またはフェニル基であり、モノマー単位の繰返し数nが2~100の整数であるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にビニリデン基を有する。このオリゴオレフィンは分子量分布の分散度(M_w/M_n)が小さく、原料ポリマーの立体規則性を極めてよく維持している。

前記末端ビニリデン基を有するオリゴオレフィンは、原料ポリオレフィンを窒素、アルゴンなどの不活性ガスの通気下に、300~450℃、好ましくは350~400℃の温度で、30~240分間、好ましくは40~180分間、揮発分を除去しながら熱分解する、高度制御熱分解法により得られる。

本発明は、新規物質である上記一般式(1)において、式中のRがエチル基である下記一般式(1a)



(式中、R^bは₂H-またはH₂C=を表し、nは15~100の整数である)で表される両末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)および片末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)を包含する、末端ビニリデン基含有オリゴ(1-ブテン)(1PB-VD)を包含する。

上記末端ビニリデン基含有オリゴ(1-ブテン)(1PB-VD)は、ポリ(1-ブテン)を前記条件で高度制御熱分解して得られる熱分解生成物であって、図3に示す¹³C-核磁気共鳴(NMR)スペクトルに基づいて算出した1分子当たりの平均末端ビニリデン基数(f_{TV_D}値)が1.53~1.75であり、両末端にビニリデン基を有する1PB-VDと片末端にビニリデン基を有する1PB-VDとの混合物からなる。

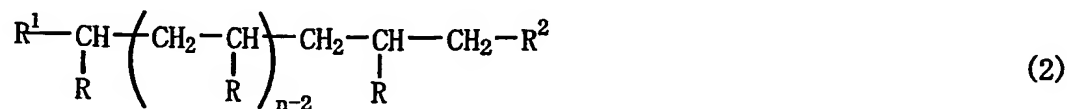
また、この 1PB-VD は図 5 に示すゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC) による数平均分子量(Mn)が1000～5000で、かつ分子量分布の分散度(Mw/Mn)が2.5以下であり、熱分解前のポリ(1-ブテン)の立体規則性を極めてよく維持している。

- 5 熱分解生成物の1分子当たりの平均末端ビニリデン基数(f_{TV_D} 値)は、両末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)と片末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)との生成比率を表し、原料ポリ(1-ブテン)の熱分解温度が一定の場合、熱分解時間の経過により1.53～1.75の間で変化する。

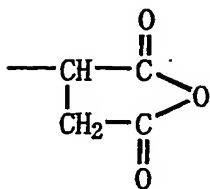
- 10 熱分解生成物の数平均分子量(Mn)は1000～5000、好ましくは1000～2500であり、分子量分布の分散度(Mw/Mn)は2.5以下、好ましくは2.0以下である。Mn およびMw/Mn は熱分解時間の経過と共に急速に低下し、最終的にはほぼ一定の値、Mn は約1000に、Mn/Mw は約1.8に収束する。そして熱分解生成物は明瞭なガラス転移点(T_g)を示さない。

- 15 本発明の末端ビニリデン基含有オリゴ(1-ブテン)は、ポリプロピレンの高度制御熱分解生成物である末端ビニリデン基含有オリゴプロピレン(iPP-VD)およびポリスチレンの高度制御熱分解生成物である末端ビニリデン基含有オリゴスチレン(S-VD)等と同様に、本発明の機能性物質類合成の出発原料として好適に使用することができる。

- 20 本発明の機能性物質類は、上記末端ビニリデン基を有するオリゴオレフィンおよび該オリゴオレフィンのビニリデン二重結合を修飾して官能性基を導入した下記一般式(2)

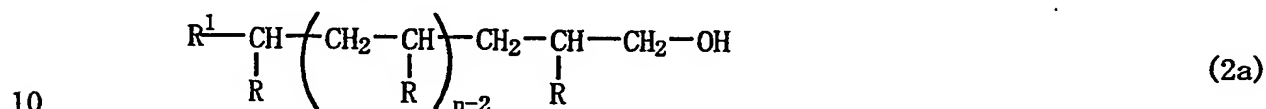


(式中、R および n は前記一般式(1)で定義したとおりの意味を表し、 R^1 はH-、 R^2-CH_2- または R^3-CH_2- を表し、 R^2 は-OH または



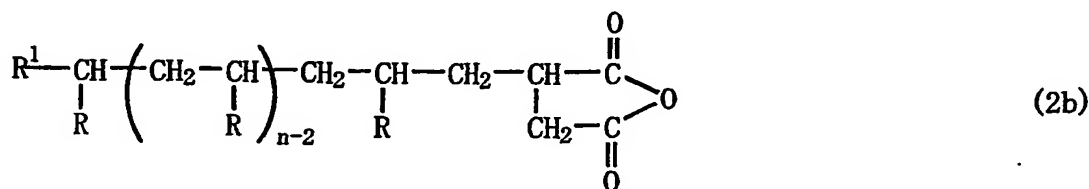
を表し、 R^3 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはアルケニル基を表す)で表される、オリゴオレフィン鎖の両末端または片末端に ---OH 基または酸無水物基を有するオリゴオレフィンを直接の合成原料とする。

- 5 上記一般式(2)で表されるオリゴオレフィンは、前記一般式(1)で表される末端ビニリデン基含有オリゴオレフィンを、THF溶媒中、 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF} - \text{THF}$ を加えて末端ビニリデン基をヒドロホウ素化した後、水酸化ナトリウムおよび過酸化水素水を加えて酸化することにより、末端ビニリデン二重結合を ---OH 基に修飾した、下記一般式(2a)



(式中、 R 、 n および R^1 は前記定義したとおりの意味を表す)で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端に ---OH 基を有するオリゴオレフィンを含む。

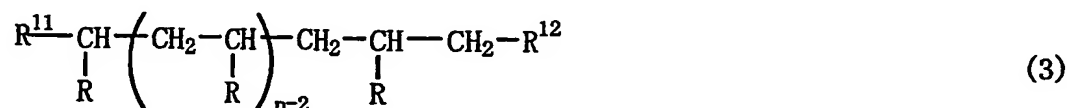
- また、前記一般式(1)で表される末端ビニリデン基含有オリゴオレフィンと無水マレイン酸とを酸化防止剤の存在下、有機溶媒、たとえばデカリン中で反応させることにより、末端ビニリデン二重結合がマレイン化された、下記一般式(2b)
- 15



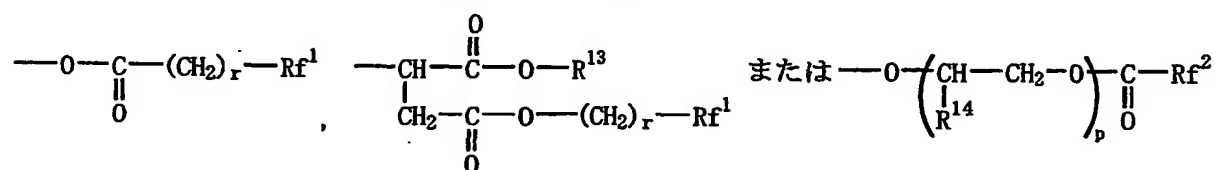
- (式中、 R 、 n および R^1 は前記定義したとおりの意味を表す)で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にマレイン化による酸無水物基を有するオリゴオレフィンを含む。
- 20

本発明の第1の機能性物質は、前記一般式(2)で表されるオリゴオレフィン

末端の官能基を利用してオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にポリ(オキシアレン)鎖を介し、または介さずに少なくとも1のパーフルオロアルキル基を導入した下記一般式(3)



- 5 (式中、Rおよびnは前記定義したとおりの意味を表し、 R^{11} はH-、 CH_3 -、 $\text{HO}-\text{CH}_2$ -または $\text{R}^{12}-\text{CH}_2$ -を表し、 R^{12} は、

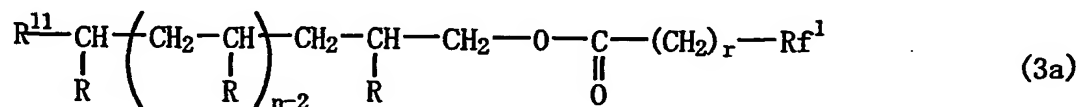


- (式中、 R^{13} はH-、 $\text{Rf}^1-(\text{CH}_2)_r$ -またはポリ(オキシアレン)基を表し、 R^{14} は、H-または CH_3 -を表し、 Rf^1 および Rf^2 はそれぞれ独立して炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を表し、rは0または1であり、pは2p(左右合計)
10 /nが0.1~10の範囲である)で表される。

- 本機能性物質は、オリゴオレフィン鎖からなる親油性のセグメントおよびパーフルオロアルキル基 Rf^1 または Rf^2 からなる撥水性かつ超臨界 CO_2 親和性のセグメントを有し、好ましくはさらにポリ(オキシアレン)鎖からなる親水性のセグメントを有することから両親媒性を示し、超臨界 CO_2 を溶媒として用いる各種
15 の反応における界面活性剤として好適に使用することができる。

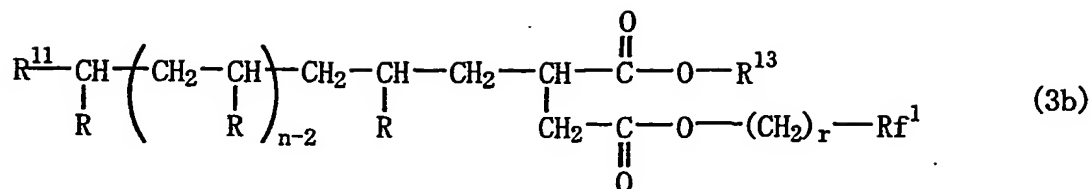
本機能性物質は、

下記一般式(3a)



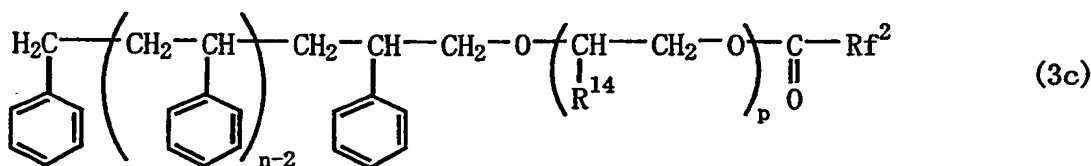
- 20 で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にパーフルオロアルキル基 Rf^1 を含有する機能性物質、

下記一般式(3b)



で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にパーフルオロアルキル基 Rf¹ を含有する機能性物質、

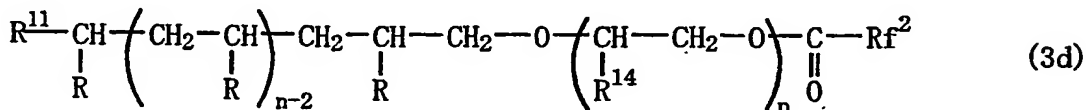
下記一般式 (3c)



で表されるオリゴスチレン鎖の片末端にポリ(オキシアルキレン)基を介してパーフルオロアルキル基 Rf² を含有する機能性物質、

および

下記一般式 (3d)



で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にポリ(オキシアルキレン)基を介してパーフルオロアルキル基 Rf² を含有する機能性物質を包含する。

上記一般式 (3a) および (3b) で表される機能性物質において、式中の R は炭素数 1~3 のアルキル基、すなわちポリプロピレンからのメチル基、ポリ(1-ブテン)からのエチル基、ポリ(1-ペンテン)からのプロピル基またはポリスチレンからのフェニル基を表す。n はモノマー単位の繰返し数を表し、通常 2 または 1~100、好ましくは 10~50 の整数であり、前記 R により、また要求される親油性により適宜選択することができる。

R¹¹ は一般式 (3) で定義したとおりであり、r は 0 または 1、好ましくは 0 である。Rf¹ は式 F_{a+1}C_a— (式中、a は 1~20 の整数である) で表される炭素数 1~20、好ましくは 3~10 の直鎖または分岐鎖を有するパーフルオロアルキル基であり、要求される撥水性および超臨界 CO₂ 親和性などによって、炭素数

を適宜選択することができる。

一般式 (3 a) は、式中の R^{11} が $Rf^1-(CH_2)_r-C(=O)O-CH_2-$ であるオリゴオレフィン鎖の両末端にパーフルオロアルキル基 Rf^1 を有する機能性物質、および R^{11} が $H-$ 、 CH_3- または $HO-CH_2-$ である片末端にパーフルオロアルキル基 Rf^1 を有する機能性物質を包含する。

一般式 (3 b) は、式中の R^{11} が $Rf^1-(CH_2)_r-OC(=O)-CH(COOR^{13})-CH_2-$ であり、 R^{13} が $-Rf^1$ であるオリゴオレフィン鎖の両末端に 4 個のパーフルオロアルキル基 Rf^1 を有する機能性物質、 R^{13} が $-H$ またはポリ(オキシアルキレン)基であるオリゴオレフィン鎖の両末端に 2 個のパーフルオロアルキル基 Rf^1 を有する機能性物質、および R^{11} が $H-$ 、 CH_3-CH_2- または $HO-CH_2-$ であり、 R^{13} がポリ(オキシアルキレン)基であるスター構造を有する機能性物質を包含する。ここで、ポリ(オキシアルキレン)基は、一方の $-OH$ 基がアルキル基、パーフルオロアルキル基などで封鎖されたポリ(オキシアルキレン)、たとえばポリ(オキシエチレン)、ポリ(オキシプロピレン)などである。ポリ(オキシアルキレン)基は親水性の基であり、要求される親水性などによりオキシアルキレン鎖の長さを適宜選択することができる。

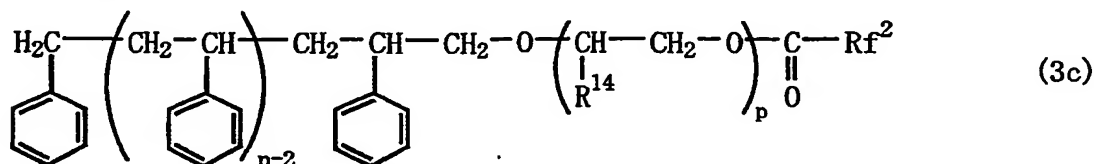
上記一般式 (3 a) で表される機能性物質は、前記一般式 (2 a) で表されるオリゴオレフィン鎖の末端に $-OH$ 基を有するオリゴオレフィンと、一般式 $F_{a+1}C_a-(CH_2)_r-C(=O)OH$ (式中、 a は 1 ~ 20 の整数である) で表される該当するパーフルオロアルキルカルボン酸との、定量的なエステル化反応により製造することができる。

上記一般式 (3 b) で表される機能性物質は、前記一般式 (2 b) で表される末端に酸無水物基を有するマレイン化オリゴオレフィンと、一般式 $F_{a+1}C_a-(CH_2)_r-OH$ (式中、 a は 1 ~ 20 の整数である) で表される該当するパーフルオロアルキルアルコールとの定量的なエステル化反応により、 R^{13} が $-H$ である物質を製造することができる。

ついで、上記反応で遊離したカルボキシ基と該当するパーフルオロアルキルアルコールとの定量的なエステル化反応により R^{13} に $-Rf^1$ を導入することができ

る。また、前記遊離したカルボキシ基にアルキレンオキシド、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシドを開環重合させる、あるいは該カルボキシ基と該当するポリアルキレングリコール、たとえばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールとの定量的なエステル化反応により R^{13} にポリ(オキシアルキレン)基を導入することができる。

下記一般式 (3c)



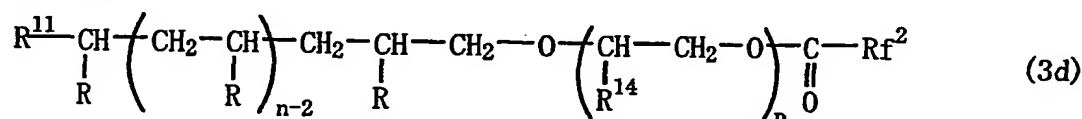
で表される機能性物質は、前記一般式 (2a) 中の R がフェニル基である片末端に ---OH 基を含有するオリゴスチレンとオリゴ(又はポリ)(オキシアルキレン)とがエーテル結合し、末端のヒドロキシル基がパーフルオロカルボン酸エステルに変換した構造のBA型ブロック共重合体である。

スチレンモノマー単位の繰返し数 n については特に制限はなく、原料として得られる片末端ビニリデン基含有オリゴスチレンにのみ依存する。通常 n は 2~10 の範囲である。またオリゴスチレンはその分子内が種々の置換基で置換されていてもよい。たとえば、ベンゼン環がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン等で置換されているもの、スチレン鎖の α -位がアルキル、アルコキシ基等で置換されているものが挙げられる。ここで、パーフルオロアルキル基 Rf^2 は、炭素数 1~20、好ましくは 3~10 の直鎖パーフルオロアルキル、分岐鎖パーフルオロアルキルのいずれであってもよい。オリゴ(又はポリ)(オキシアルキレン)鎖は、式中の R^{14} が ---H であるオリゴ(又はポリ)(オキシエチレン)または ---CH_3 であるオリゴ(又はポリ)(オキシプロピレン)であり、好ましくはオリゴ(又はポリ)(オキシエチレン)である。オキシアルキレン単位の繰返し数 p にも特に制限はなく、オリゴ(又はポリ)(オキシアルキレン)鎖の形成のために開環重合に使用するアルキレンオキシドの量に依存する。通常、 p は 1~50 の範囲である。

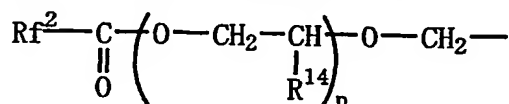
一般式 (3c) に包含される機能性物質は、前記一般式 (2a) で表される片末端に ---OH 基を有するオリゴスチレンに、アルキレンオキシド、たとえばエチレ

ンオキシド、プロピレンオキシドなどを触媒の存在下に開環重合させ、さらにパーフルオロアルキルカルボン酸を加えて末端-OH 基をエステル化することによって製造することができる。アルキレンオキシドの反応量、触媒系の選択、反応時間、温度などの開環重合条件は、たとえば高分子学会編、新高分子実験学2「高分子の合成・反応（1）付加縮合系高分子の合成」（1995年、共立出版）を参照することができる。

下記一般式（3d）



で表される機能性物質は、式中の R^{11} が



であり、R が $-\text{CH}_3$ の単独、 $-\text{CH}_3/-\text{H}$ 混合基または $-\text{CH}_3/-\text{C}_2\text{H}_5$ 混合基であるオリゴオレフィン鎖を挟んでポリ(オキシアルキレン)鎖を介して両末端にパーフルオロアルキル基を有する構造のB-A-B型ブロック共重合体である。

オリゴオレフィン鎖のモノマー単位の繰返し数 n は15～100の整数であり、使用目的、有機媒体の種類等により前記範囲内で変化させることができる。オキシアルキレン鎖は R^{14} が $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ 、すなわちポリ(オキシエチレン)またはポリ(オキシプロピレン)鎖であり、オキシアルキレン単位の繰返し数 p は $2p$ (左右合計) / n として0.1～10の範囲にある。

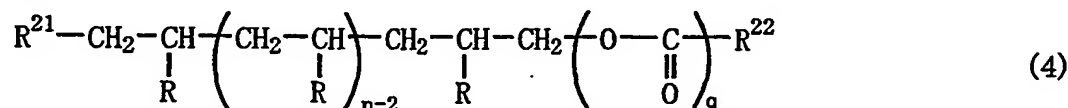
前記一般式（3）に包含される機能性物質の両親媒性については、表面張力の低下能力、分子会合体の形成能力により特徴付けられる。具体的には機能性物質の水分散液の表面張力を測定し、その濃度依存性を測定することができる。かかる測定により臨界ミセル濃度（以下「CMC」という）を決定することができる。さらには機能性物質の水分散液中におけるミセルの平均粒径を測定し、その濃度依存性を測定することができる。かかる測定により、機能性物質が特定除の大きさの分子集合体を形成することが確認できる。

前記一般式（3）に包含される機能性物質は、両親媒性を示すことから、親水

性・親油性界面活性剤、分散剤、乳化剤、高分子材料の表面改質剤等として応用することが可能である。また、特異な分子集合体形成能を示すことから、新機能性材料への応用も可能である。

本発明の第2の機能性物質は、

5 下記一般式(4)



で表され、オリゴオレフィン鎖の少なくとも一方の末端に光重合／解離可逆性基 R^{22} を有することを特徴とする。

10 光重合／解離可逆性基 R^{22} は 300nm 以上の長波長の活性光線の露光により二量化し得る光官能性基、たとえばアントラニル基、ピリミジン塩基たとえばウラシル、チミジルなどである。

一般式(4)中の R は炭素数1～3のアルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピルまたはフェニル基である。すなわち()内はオリゴオレフィン鎖、たとえばオリゴプロピレン、オリゴ(1-ブテン)、オリゴ(1-ペンテン)などの脂肪族オリゴオレフィン鎖、またはスチレンなどの芳香族オリゴオレフィン鎖のモノマー単位を表し、その繰返し数 n は 1～100、好ましくは 10～50 である。

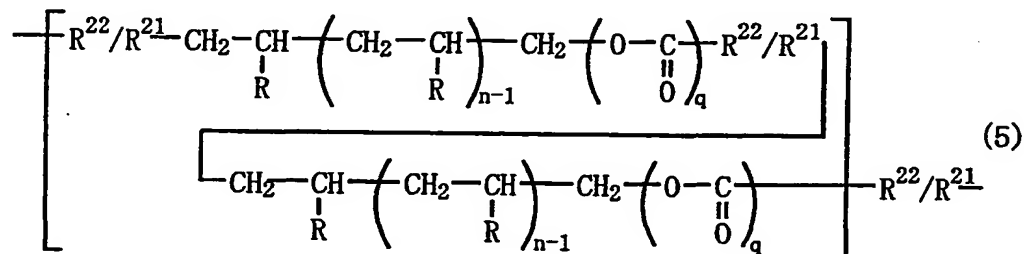
15 R^{21} は光重合／解離可逆性基 R^{22} であるか、または $-R^{23}$ 基、ここで R^{23} は水素、ヒドロキシ基、炭素数1～8のアルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、ノニル基など、アルコキシ基、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基など、またはアルケニル基、たとえばビニル、アリル基など、光に対して非官能性の基である。

20 上記光重合／解離可逆性基含有テレケリックオリゴオレフィン、前記一般式(2a)で表されるオリゴオレフィン鎖の片末端または両末端に-OH基を有するオリゴオレフィンと、アントロン酸塩化物、もしくはピリミジン塩酸塩、ウラシル塩酸塩またはチミン塩酸塩とを反応させることにより製造することができる。

上記光重合／解離可逆性基含有テレケリックオリゴオレフィン、300nm以

上の長波長の活性光線に露光して光重合させることができ、光重合したテレケリックオリゴオレフィンの重合体は、300nm未満の短波長の活性光線による露光および／または加熱により前記一般式(4)で表されるテレケリックオリゴオレフィンに解離する。

5 本発明の第3の機能性物質は、下記一般式(5)



(式中、R、n、q、R²¹およびR²²は前記定義したとおりの意味を表す)を繰返し単位とする上記一般式(4)で表される光重合／解離可逆性基含有テレケリックオリゴオレフィンの2分子以上を重合させた重合体からなる、光および／または熱により可逆的に解離する機能性物質である。

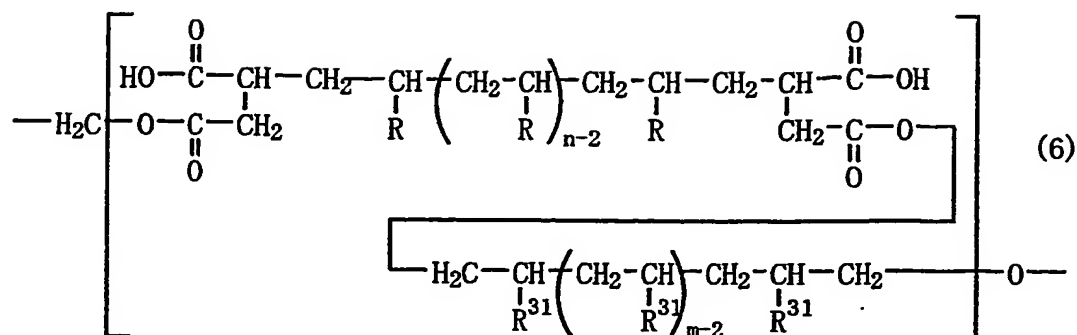
上記重合体は、前記一般式(4)で表されるテレケリックオリゴオレフィンを、適当な溶媒中において、要すれば増感剤の存在下に、300nm未満の波長の光をフィルターでカットした300nm以上の活性光線に露光して光重合させることにより製造することができる。また、テレケリックオリゴオレフィンの溶液を基体上に塗布して溶媒を除去した後、300nm以上の活性光線に露光してテレケリックオリゴオレフィンを光重合させて製造することもできる。

この重合体は、テレケリックオリゴオレフィンの主鎖を構成するオリゴオレフィンの特性を良く継承し、実質的にポリオレフィンと同等の特性を有する。したがって、種々の成形品の製造にベース樹脂として使用できる。また、光重合性を利用した感光性ポリマーとしての利用も期待できる。

また、この重合体は、300nm未満の活性光線に露光する、あるいは加熱することにより容易に解離し、前記一般式(4)で表されるテレケリックオリゴオレフィンを再生できるので、リサイクルポリマーとして利用できる。

本発明の第4の機能性物質は、

下記一般式 (6)



で表される、オリゴオレフィン鎖をエステル結合により延長したマルチブロック共重合体である。

- 5 この重合体は前記一般式 (2 b) で表される両末端マレイン化オリゴオレフィン (OL-MA) と、前記一般式 (2 a) で表される両末端ヒドロキシ基含有オリゴオレフィン (OL-OH) とをエステル結合させた OL-MA と OL-OH とが交互に配列されたマルチブロック共重合体である。

- 10 前記式中の R および R³¹はそれぞれ独立して炭素数 1～3 のアルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピルまたはフェニル基であり、() 内はオリゴオレフィン鎖、たとえばオリゴプロピレン、オリゴ(1-ブテン)、オリゴ(1-ペンテン)などの脂肪族オリゴオレフィン鎖、またはスチレンなどの芳香族オリゴオレフィン鎖のモノマー単位を表す。また、n および m は前記モノマー単位の繰返し数を表す。n および m は 1～100、好ましくは 10～50 である。

- 15 OL-MA ブロックと OL-OH ブロックのオリゴオレフィン鎖は、同一でも異なってもよい。たとえば R および R³¹が共にメチル基であり、かつ n=m である、すなわち同一のオリゴオレフィン鎖を有するオリゴプロピレン/オリゴプロピレン共重合体、R および R³¹のいずれか一方がメチルであり、他方がフェニルであるオリゴプロピレン/オリゴスチレン共重合体。R および R³¹が共にメチル基で
20 同じであっても、繰返し数 n と m とが異なるオリゴプロピレン/オリゴプロピレン共重合体などのいずれであってもよい。

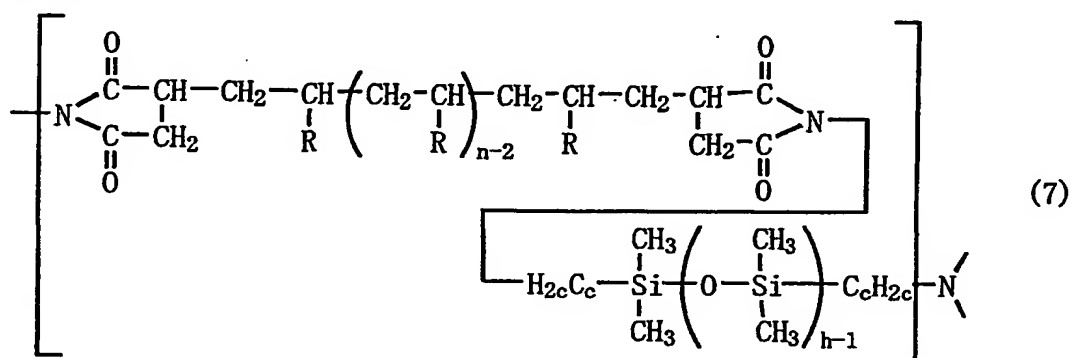
これらの組合せは要求される機能により適宜選択することができる。また、このブロック共重合体はブロック間にエステル結合を有することから、OL-MA およ

び $OL-OH$ にまで加水分解でき、リサイクル性を有する。

上記の共重合反応は、無水カルボン酸とアルコールとの通常のエステル化反応であり、公知の方法で行うことができる。たとえば、脱水触媒である p-トルエンスルホン酸の存在下にトルエン溶媒中で OL-MA と OL-OH とを反応させることにより共重合体を合成することができる。

本発明の第 5 の機能性物質は、

下記一般式 (7)



を繰返し単位とするオリゴオレフィン鎖とポリジメチルシロキサン鎖とをイミド結合させたポリマレイミドからなる。

前記一般式(7)で表されるマルチブロック共重合体は、式中の R が炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピルまたはフェニル基であり、() 内は、オリゴオレフィン鎖、たとえばオリゴプロピレン、オリゴ(1-ブテン)、オリゴ(1-ペンテン)などの脂肪族オリゴオレフィン鎖、またはオリゴスチレンなどの芳香族オリゴオレフィン鎖などのモノマー単位を表し、その繰返し数 n が 1 ~ 100、好ましくは 10 ~ 50 であるオリゴオレフィン鎖を一方のセグメントとする。

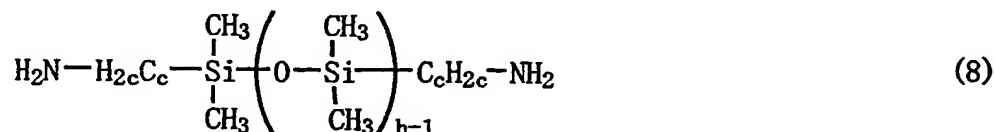
他方のセグメントは、式中のcが1～10、好ましくは2～6のアルキレン基を両端に有するジメチルシロキサン単位の繰返し数hが1～100、好ましくは10～50のポリジメチルシロキサン鎖からなる。両セグメントはイミド結合を介して結合している。

上記マルチブロック共重合体は、オリゴオレフィン・セグメントとそれと非相溶性のシロキサン・セグメントとからなることから、マイクロ相分離構造を形成す

る共重合体であり、それらの特性を利用する電気電子材料、既存樹脂の改質など各種材料分野での使用が期待できる。

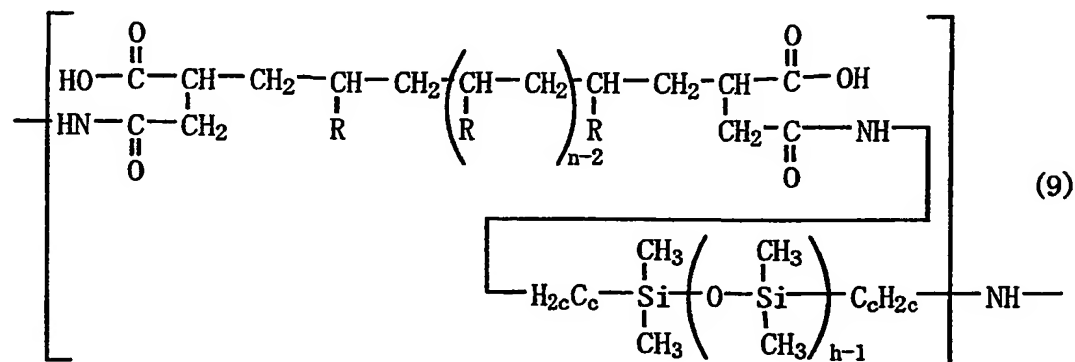
上記一般式（７）で表されるマルチブロック共重合体は、以下の方法で製造することができる。

- 5 前記一般式（２ｂ）で表される両末端がマレイン化されたオリゴオレフィンと、下記一般式（８）



（式中、cおよびhは前記定義したとおりの意味を表す。）で表されるジアミノアルキルポリジメチルシロキサンとを反応させ、

- 10 下記一般式（９）



（式中、R、n、cおよびhは前記定義したとおりの意味を表す。）を繰返し単位とするポリアミド酸を生成させ、このポリアミド酸を加熱して閉環させることにより製造することができる。

- 15 前記一般式（８）で表されるジアミノアルキルポリジメチルシロキサンは、種々のグレードの市販品があり、それらを目的に応じて適宜選択して使用することができる。

マレイン化オリゴオレフィンとジアミノアルキルポリジメチルシロキサンとからアミド酸を生成する反応は、種々のテトラカルボン酸とジアミンとからポリアミド酸を生成させる公知の反応を使用することができる。また、アミド酸を加熱

して閉環させイミド化する反応も公知である。

本発明にかかる機能性物質の化学構造は、分子量測定、種々の分光学的測定により特徴付けられる。

特に、通常公知のゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下「GPC」とする）によって、得られた重合体の分子量、分子量分布測定が可能である。さらには必要な場合、特定の部分を分取して詳細な分析（IR、NMR等）のための試料とできる。

また、より詳しい化学構造については赤外線吸収スペクトル（以下「IR」とする）、核磁気共鳴吸収スペクトル（以下「NMR」とする）等で決定することが可能である。例えば、一般式（3c）で表されるオリゴスチレンのIRにおいて、スチレン基に基づく吸収とエーテル基に基づく吸収が共存することにより機能性物質の構造が定性的に確認でき、またスチレン基に基づく吸収強度とエーテル基に基づく吸収強度と、適当な検量線とを用いてオレフィン単位の繰返し数 n およびオキシアルキレン単位の繰返し数 p の値が定量できる。同様にNMRにおいて、スチレン基に基づく吸収（例えば芳香族水素、メチレン基、メチン基）とエーテル基に基づく吸収（例えばメチレン基）が共存することにより機能性物質の構造が定性的に確認でき、またそれらの積分値を用いてオレフィン単位の繰返し数 n およびオキシアルキレン単位の繰返し数 p の値が定量できる。

実施例

本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

ただし、本発明の範囲は以下の実施例によって何ら制限されない。

実施例1 末端ビニリデン基を有するオリゴオレフィン

実施例1-1 末端ビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)

(アイソタクチック・ポリ(1-ブテン)の熱分解)

二口フラスコにアイソタクチック・ポリ(1-ブテン)（試料名：P2000、三井化学(株)製）1.0gを採取し、約2mmHgに減圧して N_2 置換し、次いで N_2 通気下に370℃に加熱した。熱分解時間を30分、45分、60分、90分、120

分、150分および180分に調整し、反応条件下で生成した揮発成分をクロロホルムに吸収させて回収した。熱分解時間経過後のフラスコ内残存物を、キシレンで加熱溶解した後、熱濾過して濾液をメタノール中に滴下させた。生成した沈殿物を吸引濾過して回収し、減圧乾燥させた。

- 5 回収した熱分解生成物の赤外線吸収スペクトル（IRスペクトル）および¹H-NMRスペクトルにより、熱分解生成物は末端ビニリデン基を有するアイソタックチック・オリゴ(1-ブテン)であることが確認された。

熱分解生成物のIRスペクトルを図1に、¹H-NMRスペクトルを図2に示す。

- 10 さらに熱分解生成物の¹³C-NMRスペクトルは末端ビニリデン基および飽和末端メチル基の存在を示し、熱分解生成物が前記一般式(1)で表される両末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)と前記一般式(2)で表される片末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)との混合物であることが確認された。末端ビニリデン基の側鎖メチル基と飽和末端メチル基のシグナル強度比に基づいて算出した熱分解生成物の1分子あたりの平均末端ビニリデン基数(f_{TV_D} 値)は
15 熱分解時間により1.53~1.75の間で変化した。¹³C-NMRスペクトルを図3に、分解時間による f_{TV_D} 値の変化を図4に示す。

- 熱分解生成物のGPCは、数平均分子量(Mn)および分子量分布の分散度(M_w/M_n)は熱分解時間の経過により急速に低下し、Mnは1000に、 M_w/M_n は1.8に収束することを示した。分解時間によるMnおよび M_w/M_n の変化を図5に
20 示す。

さらに熱分解生成物のDSC曲線は、分解時間の経過と共に吸熱ピークが低温側にシフトし、明瞭なガラス転位温度(T_g)を示さなかった。TG曲線における減量開始温度は試料P2000と同程度であった。分解時間によるDSC曲線を図6に、TG曲線を図7に、熱分解生成物の収率を図8に示す。

- 25 実施例1-2 片末端ビニリデン基含有スチレンダイマー(SD)、トリマー(ST)

ポリスチレンを、370℃で3時間熱分解して、片末端ビニリデン基含有スチレンダイマー(SD)およびトリマー(ST)をそれぞれ20wt%、30wt%の収率で得た。

実施例 1-3 両末端ビニリデン基含有オリゴプロピレン(iPP-VD)

数平均分子量 (M_n) が 1.11×10^3 、 M_w/M_n が 8.39 のアイソタクチック・ポリプロピレン ($mm:mmr:rr=98:1:1$) の高度制御熱分解による揮発生成物から蒸留、再沈殿により、数平均分子量 (M_n) が 1.43×10^3 、 M_w/M_n が 1.11 の単分散性の両末端ビニリデン基含有オリゴプロピレン(iPP-VD)を得た。

実施例 2 末端ビニリデン二重結合のヒドロキシ化

実施例 2-1 両末端に-OH 基を有するオリゴプロピレン (iPP-OH)

市販のアイソタクチック・ポリプロピレンを高度制御熱分解して得た数平均分子量 $M_n 1.66 \times 10^3$ ($n=39.5$)、分散性 $M_w/M_n 1.35$ 、1 分子当たりの末端ビニリデン二重結合数 (f_{TVD}) 1.66 のビニリデン二重結合を両末端に有するオリゴプロピレンをテトラヒドロフラン(THF)中に分散させ、ホウ素 THF 錯体を加え、窒素気流中で 55°C に加温し 5 時間反応させてヒドロホウ素化し、次いで水酸化ナトリウム水溶液および過酸化水素水を添加して末端ビニリデン二重結合を酸化し、両末端に-OH 基を含有するオリゴプロピレン iPP-OH を合成した。

実施例 2-2 片末端-OH 基含有スチレンダイマー(SD-OH)およびトリマー(ST-OH)

実施例 1-2 で得られた片末端ビニリデン基含有スチレンダイマー(SD)およびトリマー(ST)のそれぞれを蒸留 THF 中に溶解し、ボラン THF 錯体-THF 溶液を加えて、 70°C で 5 時間攪拌しながら反応させた。得られたヒドロホウ素化 SD および ST それぞれの THF 溶液に、過酸化水素水、水酸化ナトリウムを加え、温度 50°C で 20 時間反応させ、片末端-OH 基含有スチレンダイマー(SD-OH)およびトリマー(ST-OH)を得た。

得られた SD-OH の IR スペクトルは、原料 SD の末端ビニリデン基に起因する 1650 および 895 cm^{-1} 付近の吸収が消失し、 3400 cm^{-1} 付近の-OH 基由来のブロードな吸収が現れた。また $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、原料 SD に現れる $5.0 \sim 5.5\text{ ppm}$ 付近の末端ビニリデン基に起因するシグナルがほぼ完全に消失し、

3.5 ~ 4.0 ppm 付近にヒドロキシル基隣接メチレンに由来するシグナルが現れた。ヒドロキシル化はほぼ定量的に進行した。

実施例 2-3 両末端-OH 基含有オリゴプロピレン(iPP-OH)-2

5 実施例 1-3 で得られた両末端ビニリデン基含有オリゴプロピレン(iPP-VD)を THF 溶媒に分散させ、 BH_3 -THF 錯体・THF 溶液を滴下し、窒素ガス雰囲気下でヒドロホウ素化した後、NaOH 水溶液および過酸化水素水により酸化して、末端ビニリデン基をヒドロキシ基に変換させ、両末端-OH 基含有オリゴプロピレン(iPP-OH)-2 を得た。

実施例 2-4 両末端に-OH 基を有するオリゴプロピレン(iPPv-OH)

10 アイソタクチック・ポリプロピレンの高度制御熱分解によって得られた数平均分子量 1.43×10^3 、分子量分布の分散度 1.11 の両末端ビニリデン基含有プロピレン・オリゴマー($n=34$)をテトラヒドロフラン (THF) に分散させた中に、 BH_3 ・THF 錯体の THF 溶液を滴下して両末端ビニリデン基含有プロピレン・オリゴマーをヒドロホウ素化した後、水酸化ナトリウム水溶液および過酸化水素水を添加して両末端のビニリデン基を酸化し、両末端ヒドロキシ基含有オリゴプロピレン(iPPv-OH)を合成した。

実施例 2-5 両末端に-OH 基を有するオリゴプロピレン(sPPv-OH)

20 シンジオタクチック・ポリプロピレンの高度制御熱分解によって得られた数平均分子量 4.84×10^3 (ポリスチレン換算)、分子量分布の分散度 1.43、一分子当たりの末端ビニリデンの平均数(f_{TVB})約 1.73 の両末端ビニリデン基含有プロピレン・オリゴマーをテトラヒドロフラン (THF) に分散させた中に、 BH_3 ・THF 錯体の THF 溶液を滴下して両末端ビニリデン基含有プロピレン・オリゴマーをヒドロホウ素化した後、水酸化ナトリウム水溶液および過酸化水素水を添加して両末端のビニリデン基を酸化し、両末端ヒドロキシ基含有オリゴプロピレン(sPPv-OH)を合成した。

実施例 3 末端ビニリデン二重結合のマレイン化

実施例 3-1 マレイン化オリゴ(1-ブテン) (1-PB-MA)

前記実施例 1-1 で得られた Mn が 3000 の末端ビニリデン基を有するオリ

ゴ(1-ブテン)/無水マレイン酸/ブチルヒドロキシトルエン(BHT)のモル比を1/10/0.5とし、デカヒドロナフタレン溶媒中において窒素ガス雰囲気下に180℃で24時間反応させた。反応終了後、反応溶液を熱濾過しながらアセトン中に注ぎ、生成した沈殿物を吸引濾過、減圧乾燥した。

- 5 上記で得られた反応生成物のIRスペクトルは、原料末端ビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)の末端ビニリデン基に由来した吸収ピークが消失し、新たに酸無水物に由来する吸収ピークが観測され、反応生成物は末端マレイン化オリゴ(1-ブテン) (1-PB-MA) であることが確認された。末端マレイン化オリゴ(1-ブテン) (1-PB-MA) のIRスペクトルを図1中に示す。

10 実施例3-2 末端マレイン化オリゴプロピレン(iPP-MA)-1

実施例2-1で用いたと同じロットのビニリデン基を両末端に有するオリゴプロピレン/無水マレイン酸/ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)を1/42/1.68のモル比でデカヒドロナフタレン溶媒中、190℃で24時間反応させた。反応混合物を熱濾過しアセトン中で再沈殿させ、吸引濾過し、減圧乾燥して iPP-MA を得た。

15

実施例3-3 末端マレイン化オリゴプロピレン(iPP-MA)

アイソタクチックポリプロピレンを高度制御熱分解して得た数平均分子量 M_n 1600 ($n=38$)、分散度 M_w/M_n 1.73、平均末端ビニリデン二重結合数(f_{TV_D}) 1.78の両末端ビニリデン結合を有するオリゴプロピレン/無水マレイン酸・酸化防止剤のモル比を1/42/1.68とし、窒素ガス雰囲気下、デカリン溶媒中で190℃に24時間攪拌保持して反応させた。反応終了後、反応液を熱濾過しながらアセトン中に注下しポリマーを沈殿させ、このポリマーを濾別し減圧乾燥してマレイン化オリゴプロピレン (iPP-MA) を得た。

20

実施例4 機能性物質の合成

25 実施例4-1 両末端パーフルオロアルキル基含有オリゴプロピレン(iPP-DRF8)

前記実施例2-1で合成した iPP-OH-1 と $n-C_8F_{17}COOH$ (RF8) とをトルエン溶媒中、触媒として p-トルエンスルホン酸の存在下、還流下に生成する水を除去しながら2時間反応させた。反応終了後、メタノールで反応生成物を沈殿させ

て濾取し、減圧乾燥して生成物を得た。

生成物の I R スペクトルには、原料 iPP-OH のスペクトルに認められる-OH 基に帰属するピークが消失し、エステル基およびパーフルオロアルキル基に帰属する新たなピークが認められることから、生成物は末端-OH 基が $n-C_8F_{17}COOH$ (RF8) でエステル化された両末端パーフルオロアルキル基含有オリゴプロピレン (iPP-DRF8) であることが確認された。また、 1H -NMR スペクトルおよび ^{13}C -NMR スペクトルも iPP-DRF8 であることを示した。

使用した iPP-OH および生成した iPP-DRF8 の I R スペクトルを図 9 に、 1H -NMR スペクトルを図 10 におよび ^{13}C -NMR スペクトルを図 11 に示す。

実施例 4-2 4 末端パーフルオロアルキル基含有オリゴプロピレン (iPP-TCRF8)

実施例 3-2 で合成した iPP-MA-1 とそのカルボニル 1 個当たり 3 倍モルの $n-C_8F_{17}CH_2OH$ (CRF8) とをトルエン溶媒中、触媒として p-トルエンスルホン酸の存在下、還流下に生成する水を除去しながら 6 時間反応させた。反応終了後、メタノールで反応生成物を沈殿させて濾取し、減圧乾燥して生成物を得た。

生成物の I R スペクトルには、原料 iPP-MA のスペクトルに認められる無水マレイン酸に由来するピークが消失し、エステル基およびパーフルオロアルキル基に由来する新たなピークが認められることから、生成物は末端-MA 基が $n-C_8F_{17}CH_2OH$ (CRF8) でエステル化された 4 末端パーフルオロアルキル基含有オリゴプロピレン (iPP-TCRF8) であることが確認された。また、 1H -NMR スペクトルおよび ^{13}C -NMR スペクトルも iPP-TCRF8 であることを示した。

使用した iPP-MA-1 および生成した iPP-TCRF8 の I R スペクトルを図 12 に、 ^{13}C -NMR スペクトルを図 13 におよび iPP-TCRF8 の 1H -NMR スペクトルを図 14 に示す。

実施例 4-3 2 末端パーフルオロアルキル基含有オリゴプロピレン (iPP-DCRF8)

4-3-1 : 実施例 4-2 の反応溶媒をトルエンに代えてベンゼンを使用し反応温度を低下させた以外は、実施例 4-2 と同一の条件で反応を実施した。

4-3-2：反応溶媒にベンゼンを使用し、iPP-MA-1のカルボニル1個当たり2倍モルの $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{OH}$ (CRF8)を使用した以外は、実施例4-2と同様に反応を実施した。

4-3-3：上記4-3-1において全還流させ反応時の脱水を行わなかったことを除いては、4-3-1と同様に反応を実施した。

反応結果を実施例4-2の結果と共に表1に示す。

表 1

| 実施例番号 | 溶 媒 | 反応時間 | CRF8/iPP-MA | 反応率 |
|-------|------|------|-------------|-------|
| | | (hr) | mol/mol | (%) |
| 4-2 | トルエン | 6 | 12 | 100.0 |
| 4-3-1 | ベンゼン | 6 | 12 | 65.5 |
| 4-3-2 | ベンゼン | 6 | 2 | 19.3 |
| 4-3-3 | ベンゼン | 6 | 12 | 9.6 |

表1の結果は、反応溶媒の選択による反応温度、反応モル比、反応中の脱水条件などの反応条件の組合せの選択により、末端カルボキシ基を未反応のままで残留させ得ること示す。そして残留させたカルボキシ基には、別の機能を有する基、たとえば親水性を有するポリ(オキシアルキレン)基などを目的に応じて導入することができる。

実施例4-4 片末端パーフルオロアルキル基含有オリゴスチレン

(SD-PEO-Rf)および(ST-PEO-Rf)

エチレンオキシドの開環重合

実施例2-2で得られた片末端-OH基含有スチレンダイマー(SD-OH)およびトリマー(ST-OH)と、重合開始剤としてナトリウムメトキシド-メタノール溶液、溶媒として蒸留トルエンを加え、130℃、窒素雰囲気下で内圧を制御しながら、エチレンオキシド(EO)を滴下し、それぞれSD-PEO-1、SD-PEO-2およびST-PEOを試料として得た。

表2にその結果をまとめた。

表 2

| 試 料 | 仕込み量 | | モル比 | 収 率 (wt%) | Mn (Mw/Mn) | 重合体中のモル比 |
|----------|------|-------|--------|--------------|------------|----------------|
| | S-OH | EO | | | | スチレン/モノマー : EO |
| SD-PEO-1 | 5.0g | 5.0g | 1 : 5 | 40 | 480(1.13) | 2 : 5 |
| SD-PEO-2 | 5.0g | 10.5g | 1 : 10 | 61 | 930(1.11) | 2 : 17 |
| ST-PEO | 5.0g | 5.0g | 1 : 7 | 73 | 970(.15) | 3 : 29 |

各サンプルのGPC測定により、SD-PEO-1、SD-PEO-2およびST-PEOのいずれにおいても、原料（SD-OHおよびST-OH）と比べ、大きく分子量が増大したことが分かった。

SD-PEO-1では、Mn : 1500付近、Mn : 400付近および原料のSD-Hと考えられるMn : 220付近に溶出ピークが現れた。Mn : 1500付近およびMn : 400付近の溶出ピークは、リサイクル型GPCで分離し、IRスペクトルで構造解析した結果、Mn : 1500付近の溶出ピークをナトリウムメトキシドの溶媒として用いたメタノールの-OH基を開始点として生成するPEOホモポリマー、Mn : 400付近の溶出ピークをSD-PEOと帰属できる。

SD-PEO-2においても同様に、Mn : 2800付近にPEOホモポリマー、Mn : 900付近にSD-PEO、Mn : 220付近にSD-OHのピークが現れ、分離精製した。

ST-PEOにおいても同様に、Mn : 970付近にST-PEO、Mn : 320付近にST-OHのピークが現れ、分離精製した。

また、PEOホモポリマー、SD-PEO-1の各IRスペクトル測定により、SD-PEO-1において、PEOホモポリマーと考えられるピークを分離して解析した結果、 1100 cm^{-1} 付近のエーテル結合に起因する吸収が明瞭に出現し、 $1800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 付近のスチレンユニットのフェニル基に起因する吸収の減少が認められる。一方、SD-PEO-1と考えられるピークを分離して解析した結果では、 1100 cm^{-1} 付近のエーテル結合に起因する吸収が明瞭に出現し、 $1800\sim 200$

0 cm⁻¹付近のスチレンユニットのフェニル基に起因する吸収の減少は認められなかった。また、SD-PEO-2およびST-PEOにおいても同様な結果が得られる。このことから、目的の共重合体が合成されたことがわかる。

図15にSD-PEO-1の¹H-NMRスペクトルを示す。1.5~3 ppm 付近にスチレンモノマーユニットの脂肪族に起因するシグナル、3.5 ppm 付近にエーテル結合の隣のスチレンモノマーユニットに起因するシグナル、7 ppm 付近にスチレンモノマーユニットの芳香族に起因するシグナル、3.5~4 ppm 付近にEOモノマーユニットに起因するシグナルがそれぞれ現れた。

また、¹H-NMRスペクトルの積分強度から求めたスチレンモノマーユニット：EOモノマーユニットのモル組成比は、2：5であった。SD-PEO-2およびST-PEOにおいても、SD-PEO-1と同様の結果が得られ、それぞれのスチレンモノマーユニット：EOモノマーユニットのモル組成比は、SD-PEO-2は2：17、ST-PEOは3：29であった。以上のことから、目的共重合体が合成されたことが分かる。

15 共重合体水分散液による表面張力測定

合成した各共重合体の水分散液を10⁻⁴ (g/L) ~ 0.5 (g/L) の濃度になるように調製し、プレート法による全自動表面張力測定装置（共和界面科学（株）製自動表面張力計CBVP-Z）を用いて測定した。

図16に各共重合体水分散液による表面張力の濃度依存性を示した。各共重合体いずれにおいても、濃度が上昇するにつれ、表面張力は減少し、SD-PEO-1では0.3 g/L、SD-PEO-2では0.2 g/L、ST-PEOでは0.1 g/Lに臨界ミセル濃度（CMC）の存在が確認できた。スチレンモノマーユニットが同様であるSD-PEO-1とSD-PEO-2を比較すると、1分子中のEOユニットが多いものほど低濃度領域での表面張力低下能に優れていることがわかる。また、各モノマーユニットの組成比が同程度のSD-PEO-2とST-PEOを比較すると、スチレンユニットが多いものほど、低濃度領域での表面張力低下能に優れていることがわかる。

これらより、各モノマーユニットの組成比が、表面張力低下能に影響していることが示される。

共重合体水分散液によるミセルの粒径測定

合成した各共重合体の水分散液を $0.1 \text{ g/L} \sim 0.5 \text{ g/L}$ の濃度になるように調製し、動的光散乱装置 (DLS7000series、大塚電子 (株) 製) を用いて測定した。

図 17 には各共重合体分散液中におけるミセルの平均粒径の濃度依存性を示した。各共重合体いずれにおいても濃度が上昇するにつれ、粒径が減少するが、CMC 以降粒径が増加する。各共重合体分散液中のミセルの平均粒径は、SD-PEO-1 は約 140 nm 、SD-PEO-2 は約 70 nm 、ST-PEO は約 130 nm であり、各共重合体分子の伸長鎖長の 2.7 倍、5 倍、6 倍と極めて大きな分子集合体を形成していると考えられる。粒径測定の結果から、形成される分子集合体は、スチレンユニットの疎水性相互作用が因子として働き、単純なミセル構造ではなく、親水基と疎水基が何重にも重なり、極めて大きな分子集合体を形成していると考えられた。その構造として、2 分子膜もしくはそれ以上の多分子膜を形成していると考えられる。

末端パーフルオロアルキル基含有スチレンダイマー (SD-PEO-Rf)

別に調製した表 3 に示す SD-PEO と、炭素数 7~18 のパーフルオロアルキルカルボン酸 (Rf-COOH) とのエステル化反応により、SD-PEO の末端にパーフルオロアルキル基をエステル結合させ、末端パーフルオロアルキル基含有スチレンダイマー (SD-PEO-Rf) を得た。反応はほぼ定量的に進行した。

使用した SD-PEO は M_n が 0.91×10^3 、 M_w/M_n は 1.09 であった。SD-PEO の IR スペクトルは 1100 cm^{-1} 付近のエーテル結合に起因する吸収が明瞭に出現し、また $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 $3.5 \sim 4.0 \text{ ppm}$ 付近に EO モノマーユニットに起因するシグナルが、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいても、 60 ppm 付近にエーテル結合の隣のスチレンモノマーユニットに起因するシグナルがそれぞれ現れた。スチレンモノマーユニットと EO モノマーユニットのモル組成比は 2 : 17 であった。

表 3

| 試 料 | Mn | Mw/Mn |
|------------|---------|--------|
| SD | 2 1 0 | 1. 0 1 |
| SD-OH | 2 3 0 | 1. 0 6 |
| SD-PEO | 9 1 0 | 1. 0 9 |
| SD-PEO-R f | 1 2 8 0 | 1. 0 7 |

得られた SD-PEO-Rf の分子量分布は単峰性であり、SD-PEO と比較して全体的に高分子量側にシフトした。表 3 に示したように、その Mn は 1.28×10^3 、Mw/Mn は 1.07 であった。また、図 18 に示したように、SD-PEO-Rf の IR スペクトルは、 3400 cm^{-1} 付近のヒドロキシル基由来のブロードな吸収が減少し、 1240 および 1780 cm^{-1} 付近にエステル基に起因する吸収、また 1210 cm^{-1} 付近にフッ素基に起因する吸収が現れた。

表面張力

図 19 に SD-PEO および SD-PEO-Rf 水分散液の表面張力を示した。濃度の増加とともに、どちらの場合も表面張力は低下し、臨界ミセル濃度 (CMC) が確認された。CMC は SD-PEO で 0.3 g/L 付近、SD-PEO-Rf で 0.1 g/L 付近であるが、その表面張力は、それぞれ約 44 および約 28 mN/m であった。表面張力低下に対する末端-Rf 基の大きな疎水性相互作用が認められた。

実施例 4-5 両末端にパーフルオロアルキル基を有するオリゴプロピレン／ポリオキシエチレン・トリブロック共重合体 (iPP-b-PEO-Rf)

エチレンオキシドの開環重合

実施例 2-3 で合成した両末端-OH 基含有オリゴプロピレン (iPP-OH-2) のトルエン溶液に触媒としてナトリウムメトキシドを分散させ、窒素ガス雰囲気下、反応温度 130°C で内圧を制御しながらオレフィン重合体 1 モル当たり、エチレンオキシドを滴下し反応させた。得られた反応生成物をアセトン還流下に加熱した後、室温でアセトン可溶成分と不溶成分に分別した。次いでアセトン可溶成分

からリサイクルGPCにより重合体を分取した。

得られた重合体のIRスペクトルは、エチレンオキシドのエーテル結合に起因する吸収が 1100 cm^{-1} に現れ、NMRスペクトルはオキシエチレンブロックのメチレンに起因するシグナル ^1H : $3.5\sim 4.0\text{ ppm}$ 、 ^{13}C : $70\sim 71\text{ ppm}$ (TMS基準) が出現し、重合体がプロピレン/ポリ (オキシエチレン) トリブロック共重合体(iPP-b-PEO)であることを確認した。

得られたトリブロック重合体の ^1H -NMRの積算強度比から算出したプロピレン単位に対するオキシエチレン単位の比 $[2p/n]$ は 0.86 であった。また、GPCによる数平均分子量(M_n) (ポリスチレン換算) は 2.15×10^3 、 M_w/M_n は 1.07 であり、DSCによる融点(T_m)は $104\sim 124^\circ\text{C}$ であった。

得られたトリブロック共重合体(iPP-b-PEO)のGPC、DSCおよび ^{13}C -NMRによる特性評価結果を、出発原料ポリプロピレン(iPP)、両末端ビニリデン基含有オリゴプロピレン(iPPV) および両末端-OH基含有オリゴプロピレン(iPPOH)の評価結果と共に表4に示す。

また、iPP-b-PEO、iPPV および iPPOH のGPC曲線を図20に、iPPOH および iPP-b-PEO の ^{13}C -NMRスペクトルを図21に示す。

表 4

| 評価試料 | 数平均分子量 | 分散性 | タクティシティー | | | 融 点 |
|-------------|---------------------|-----------|----------|----|----|-------------------------|
| | $M_n\times 10^{-3}$ | M_w/M_n | mm | mr | rr | $T_m(^{\circ}\text{C})$ |
| i P P | 111 | 8.36 | 98 | 1 | 1 | 166 |
| i P P V | 1.43 | 1.11 | 78 | 13 | 9 | 80~105 |
| i P P - O H | 1.70 | 1.05 | 82 | 11 | 7 | 92~119 |
| iPP-b-PEO | 2.15 | 1.07 | 84 | 7 | 9 | 104~124 |

両親媒性物質としての評価

上記で得られたトリブロック共重合体(iPP-b-PEO)の両親媒性物質としての特性評価のために希薄水溶液の表面張力および水媒体中の粒径分布を測定した。

表面張力: ジュヌーイ (du Nouy) の表面張力計を用いて 20°C で測定した表面

張力を図 2 2 に示す。

図 2 2 において縦軸は表面張力計の目盛りの読み取り値、横軸は水溶液中のトリブロック共重合体の濃度 (mg/ml) を表わす。

図 2 2 の縦軸は水を基準にした相対的な表面張力を表わすがトリブロック共重合体のわずかな量で水溶液の表面張力が大幅に低下することを示す。

粒径分布：水性媒体中のトリブロック共重合体分散体について、He-Ne レーザーによる動的光散乱光 (DLS) を測定するキュムラント法により 25℃ で測定した粒径分布を図 2 3 に示す。

図 2 2 および 2 3 の結果は、トリブロック共重合体の臨界ミセル濃度 (CMC) がほぼ 0.04 mg/ml であることを示す。

実施例 4-6 パーフルオロアルキル基を有するオリゴプロピレン／

ポリ (オキシエチレン) トリブロック共重合体 2 (iPP-b-PEO-Rf)

エチレンオキシドの開環重合 (iPP-b-PEO)

ナス型フラスコに、iPP-b-PEO ($M_n: 1600$ $M_w/M_n: 1.2$ 0) を 1.00 g (6.5×10^{-4} mol)、RfCOOH を 1.24 g (2.7×10^{-3} mol)、p-トルエンスルホン酸 (p-TSA) を 0.01 g (5.3×10^{-5} mol) および溶媒として 20 ml の蒸留トルエンを仕込んだ (iPP-b-PEO: RfCOOH: p-TSA = 1: 4.1: 0.08 (モル比) となるよう採取)。これに水分定量受器、ジムロート式冷却管、及び窒素ガス風船を装着した。生成する水を反応系外に除去しながら、反応温度 140℃ で、12 時間反応させた。

得られた反応溶液を 24 時間静置後、ろ別し、トルエン可溶成分と不溶成分に分別した。可溶成分からトルエンを留去し、得た合成混合物をクロロホルムに溶解後、リサイクル型 GPC にて分離・精製し、iPP-b-PEO: Rf ($M_n: 1800$ $M_w/M_n: 1.15$) を得た。

25 両親媒性物質としての評価

イソタクチックオリゴプロピレンとオリゴ (エチレンオキシド) とのトリブロックコポリマー (iPP-b-PEO、 $M_n: 1.5 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n: 1.18$) は、水分散系において巨大な分子会合体が形成され、DLS により測定した粒径は、E0

セグメントの割合が増大することにより、大きくなる傾向を示した。

トリブロック共重合体 2 (iPP-b-PEO-Rf)

上記 iPP-b-PEO と $C_8F_{17}COOH$ とのエステル化反応により、iPP-b-PEO の末端にパーフルオロキアルキル基 Rf がエステル結合したトリブロック共重合体 2 (iPP-b-PEO-Rf) を得た。

得られた iPP-b-PEO-Rf の IR スペクトルは、iPP-b-PEO の末端ヒドロキシル基由来の吸収 (3400 cm^{-1} 付近) が著しく減少し、カルボニル由来 (1800 cm^{-1} 付近)、及びフッ素基由来 (1200 cm^{-1} 付近) の吸収が新たに現れた。図 24 にトリブロック共重合体 2 (iPP-b-PEO-Rf) の IR スペクトルを示す。

また GPC において分子量の増加が認められたことから、エステル化反応によるトリブロック共重合体 2 (iPP-b-PEO-Rf) の生成が確認できた。iPP-b-PEO-Rf は iPP-b-PEO と同様に水に良く分散し、その状態を長時間安定に保った。図 25 に示すように、この系において、iPP-b-PEO-Rf の表面張力は、iPP-b-PEO に比較して著しく減少した。

実施例 4-7 アントラセン末端テレケリックオリゴマー (iPPv-AT)

iPPv-AT の合成

実施例 2-4 で調製した iPPv-OH/トリエチルアミンの THF 分散液に、窒素雰囲気下、室温でアントロン酸塩化物の THF 分散液を滴下し、さらに 2 時間反応を熟成させた。次いで、反応液から THF を留去し、キシレンを加えて還流下に溶解し、熱濾過してメタノール中に滴下して沈殿させ濾過回収した。沈殿物の収率は約 90 重量%であった。得られた沈殿物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは iPPv-OH のスペクトルに認められるメチレンプロトンに帰属するピークが完全に消失し、代わりにアントロン酸エステル構造の各プロトンに帰属するシグナルが明瞭に出現したことから、この沈殿物は iPPv-AT であることが確認された。

iPPv-AR および iPPv-OH の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 26 に示す。

iPPv-AT の光重合

1.0 ml の THF に 0.2 g の iPPv-AT を溶解した溶液に、高圧水銀灯を用いて 300 nm 未満の光をナフタレン/ヘキサン溶液によるフィルターを介してカットし

た 300 nm 以上の波長の光を照射し、iPPv-AT を重合させた。

反応液は、時間の経過に伴って白濁したが、追加の THF の添加により透明になった。

5 反応混合物の GPC 曲線を図 27 に示す。図 27 から明らかなように時間の経過に従って、モノマーのピークが低くなり、代わりにダイマー、トリマー、テトラマーの生成を示すピークが出現する。光照射 18 時間後の面積比から求めた重合反応率は 86 % であった。

iPPv-AT 重合体の光解離

10 上記において光重合反応時間経過後に得られた iPPv-AT 重合体の溶液に、高圧水銀灯を用いて 300 nm 以上の光を光学フィルターを介してカットした 300 nm 未満の波長の光を照射して重合体を解離させた。

この溶液の GPC 曲線は、モノマーのピークのみを示した。

実施例 4-8 アントラセン末端テレケリックオリゴマー (sPPv-AT)

sPPv-AT の合成

15 実施例 2-5 で調製した sPPv-OH/トリエチルアミンの THF 分散液に、窒素雰囲気下、室温でアントロン酸塩化物の THF 分散液を滴下し、さらに 2 時間反応を熟成させた。次いで、反応液から THF を留去し、キシレンを加えて還流下に溶解し、熱濾過してメタノール中に滴下して沈殿させ濾過回収した。沈殿物の収率は約 90 重量% であった。得られた沈殿物の ¹H-NMR スペクトルは sPPv-OH のスペクトルに認められるメチレンプロトンに帰属するピークが完全に消失し、
20 代わりにアントロン酸エステル構造の各プロトンに帰属するシグナルが明瞭に出現したことから、この沈殿物は sPPv-AT であることが確認された。

sPPv-AT の光重合

25 10 ml の THF に 0.2 g の sPPv-AT を溶解した溶液に、高圧水銀灯を用いて 300 nm 未満の光をナフタレン/ヘキサン溶液によるフィルターを介してカットした 300 nm 以上の波長の光を照射し、sPPv-AT を重合させた。

反応液は、時間の経過に伴って白濁したが、追加の THF の添加により透明になった。

反応混合物のGPC曲線を図28に示す。反応時間の増加とともに分子量が徐々に増大し、12時間以上の光照射ではsPPv-ATの分子量分布は変化しなくなり、光逐次重合は止まった。0時間と12時間で得た逐次重合体のピークトップ、数平均分子量を比較すると、ピークトップでは約6倍、数平均分子量では約3倍

5 になっている。このことから、sPPv-ATの両末端のアントラセン基が光により逐次重合していることが明らかとなった。

sPPv-AT 重合体の熱解離

図29はsPPv-ATを18時間光逐次重合させた重合体を重合管に取り、窒素封管した物を140℃で2時間加熱した時のGPC曲線を示している。図は、光逐

10 次重合体は熱により完全にsPPv-ATに解離していることを示している。

実施例4-9 オリゴプロピレン／オリゴプロピレン・ブロック共重合体 (iPP-b-iPP)

実施例2-1で調製した両末端-OH基含有オリゴプロピレン(iPP-OH)／実施例3-2で調製した両末端マレイン化オリゴプロピレン(iPP-MA)／トルエンスルホン酸(触媒)を1/1/0.5(モル比)の混合物をトルエン溶媒中で120℃に

15 6時間、24時間、48時間攪拌保持して反応させた。反応終了後、反応液をメタノール中に滴下し、生成した沈殿物を吸引濾過して採取し、減圧下に乾燥した。

得られた生成物のIRスペクトルからエステル結合が確認され、¹³C-NMRスペクトルからも生成物が目的のブロック共重合体iPP-b-iPPであることが確認

20 された。

iPP-OH、iPP-MAおよびiPP-b-iPPのIRスペクトルを図30に、iPP-MAおよびiPP-b-iPPの¹³C-NMRスペクトルを図31に示す。

iPP-OH、iPP-MAおよび反応時間の異なるiPP-b-iPPのGPC曲線を図32に示す。

実施例4-10 オリゴプロピレン／ジメチルシロキサン・ マルチブロック共重合体(iPP-PDMS)

マルチブロック共重合体(iPP-PDMS)の合成

実施例3-3で合成したiPP-MAとジアミノアルキルポリジメチルシロキサン

市販品をメタノールで処理して低分子量成分を除去した数平均分子量5000のジアミノアルキルポリジメチルシロキサン (PDMS) とのモル比を1/1とし、窒素ガス雰囲気下、デカリン溶媒中で60℃に10分間攪拌保持した後、190℃に0.5時間、6時間、24時間および48時間攪拌保持してイミド化し、反応終了後、反応液中にアセトンを注加し、沈殿物を濾取して減圧乾燥し生成物を得た。生成物は¹H-NMRスペクトルからマルチブロック共重合体 (iPP-PDMS) であることが確認された。また、iPP ユニットと PDMS ユニットのシグナル強度比から算出した iPP ユニット/PDMS ユニットモル比は、24時間反応で44.6/55.4、48時間反応では40.3/59.7であった。

10 iPP-PDMS の¹H-NMRスペクトルを図33に示す。

24時間および48時間反応で得られた iPP-PDMS のGPC曲線は単峰性であり、iPP-PDMS の数平均分子量が約8000、分子量分布の分散性 M_w/M_n が1.87であることを示した。iPP-PDMS、iPP-MA および PDMS のGPC曲線を重ねて図34に示す。

15 またDSC曲線は、結晶融解吸熱ピーク (融点、 T_m) が129℃に認められ、融解エンタルピーから iPP-PDMS はミクロ相分離構造を有するものと認められる。

iPP-PDMS および iPP-MA のDSC曲線を図35に示す。

産業上の利用可能性

20 本発明の機能性物質類は、オリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にポリ (オキシアルキレン) 鎖を介しまたは介さずにパーフルオロアルキル基を含有する、親油性、超臨界 CO₂ 親和性、要すれば親水性を有する両親媒性の機能性物質、オリゴオレフィン鎖の両末端または片末端に光重合/解離可逆性基を含有する光重合性の機能性物質、および該光重合性の機能性物質を光重合させた光および/または熱解離性の重合体からなる機能性物質、複数のオリゴオレフィン鎖同士をエステル結合によって鎖延長した重合体からなる加水分解性の機能性物質、およびオリゴオレフィン鎖とポリジメチルシロキサン鎖とをイミド結合させたポリマレイミドからなるミクロ相分離構造形成性の機能性物質からなる。

25

両親媒性の機能性物質は、超臨界 CO_2 を反応溶媒として利用可能とするばかりでなく、既存の分野における種々の界面活性剤として広く使用できる。

光重合／解離可逆性基含有機能性物質およびその重合体からなる光および／または熱解離性の機能性物質および加水分解性の機能性物質は、リサイクルポリマーとして利用可能であるばかりでなく、出発物質であるポリオレフィンと同等の特性を有する成形品への利用が可能である。

ミクロ相分離構造形成性の機能性物質は、電子材料などの機能製品への利用が可能である。

これらの機能性物質類は、オリゴオレフィン鎖からなるセグメントを含むことを特徴としており、このセグメントはポリオレフィンの高度制御熱分解によって得られる末端ビニリデン基含有オリゴオレフィンの末端ビニリデン二重結合を修飾して官能性基を導入した末端官能性のオリゴオレフィンから誘導される。その結果、機能性物質類はいずれも出発物質であるポリオレフィンの特性を反映した特性を有する。

また、本発明の末端ビニリデン基含有オリゴ(1-ブテン)は、上記本発明の機能性物質の合成原料として利用することができる。

上記出発物質であるポリオレフィンは、新鮮なポリオレフィンである必要はなく、環境問題を提起している廃ペレットなどを利用することができる。

本発明は、ポリオレフィンの新規用途を提供するが、上記はその一部の例に過ぎず、さらなる機能性物質の開発が期待される。

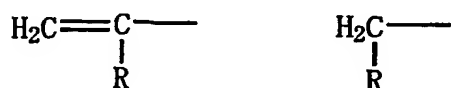
請 求 の 範 囲

1. ポリオレフィン類の高度制御熱分解によって得られる

下記一般式 (1)

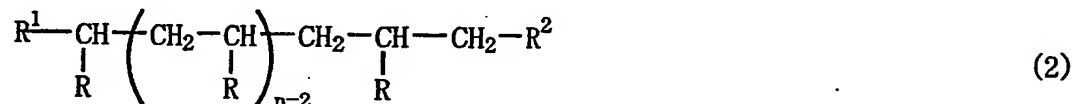


(式中、 R^0 は、

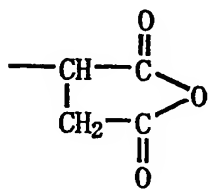


を表し、R は炭素数 1～3 のアルキル基、フェニル基、メチル/エチル混合基またはメチル/水素混合基を表し、n は 2～100 の整数である) で表される、両末端または片末端にビニリデン基を有するオリゴオレフィン、および該オリゴオレフィンのビニリデン二重結合を修飾して得られる

下記一般式 (2)

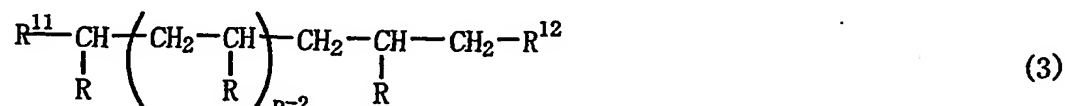


(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、 R^1 は H-、 $R^2 - \text{CH}_2 -$ または $R^3 - \text{CH}_2 -$ を表し、 R^2 は -OH または

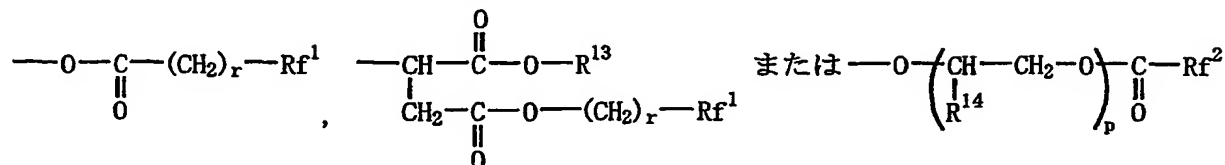


を表し、 R^3 は水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはアルケニル基を表す) で表される末端官能性基含有オリゴオレフィンから誘導される官能基を含有するオリゴオレフィン鎖を分子中に少なくとも 1 つ含む物質であって、

下記一般式 (3)

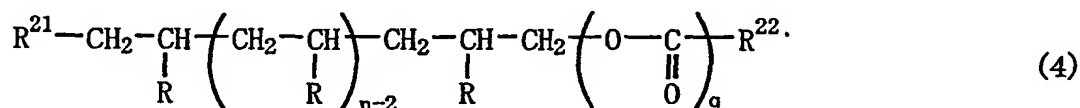


(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、 R^{11} は、 $H-$ 、 CH_3- 、 $HO-CH_2-$ または $R^{12}-CH_2-$ を表し、 R^{12} は、



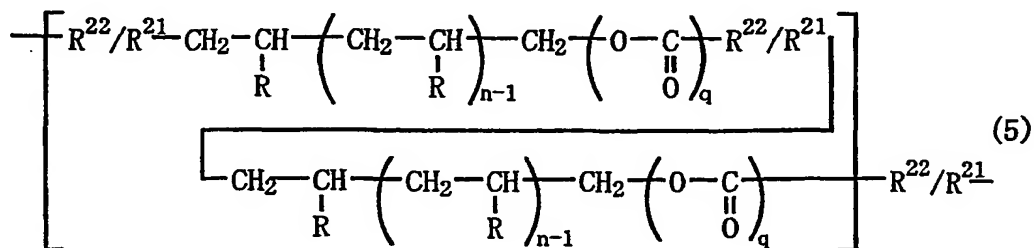
(式中、 R^{13} は $H-$ 、 $Rf^1-(CH_2)_r-$ またはポリ(オキシアルキレン)基を表し、 R^{14} は、 $H-$ または CH_3- を表し、 Rf^1 および Rf^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキル含有基を表し、r は 0 または 1 であり、p は 2 p (左右合計) / n が 0.1 ~ 10 の範囲である) で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にパーフルオロアルキル基を有する両親媒性を示す機能性物質、

下記一般式 (4)



(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、 R^{21} は $R^{22}-(C(O)O)_q-$ または $R^{23}-$ (ここで R^{23} は水素、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基またはアルケニル基を表す) を表し、q は 0 または 1 であり、 R^{22} は q が 1 のときアントラニル基、q が 0 のときピリミジル基、ウラシル基またはチミジル基から選択される 300 nm 以上の長波長の活性光線の露光により二量化し得る光官能性基を表す) で表されるオリゴオレフィン鎖の末端に光重合／解離可逆性基を含有するテレケリックオリゴオレフィンからなる光重合性を示す機能性物質、

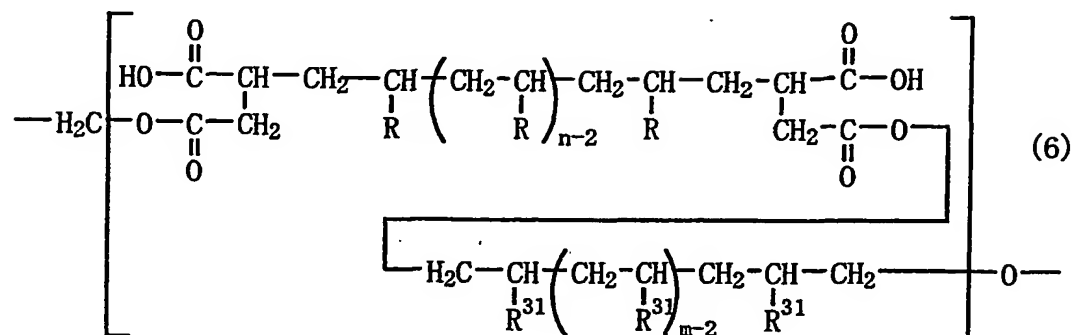
下記一般式 (5)



(式中、R、n、q、 R^{21} および R^{22} は前記定義したとおりの意味を表す) を繰返し単位とする、上記一般式 (4) で表される光重合／解離可逆性基含有テレケリ

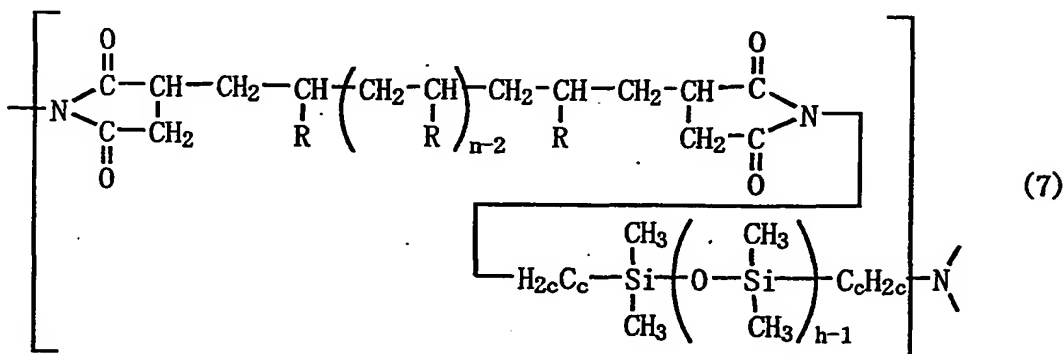
ックオリゴオレフィンの2分子以上を光重合させてなる重合体からなる光および／または熱解離性を示す機能性物質、

下記一般式 (6)



- 5 (式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、R³¹ は炭素数 1～3 のアルキル基またはフェニル基を表し R と同一でも異なってもよく、m は 1～100 の整数であり n と同一でも異なってもよい) を繰返し単位とするオリゴオレフィン鎖のマルチブロック共重合体からなる加水分解性を示す機能性物質、および

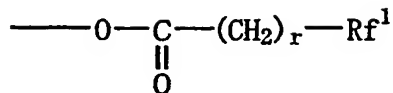
- 10 下記一般式 (7)



- 15 (式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表し、c は 1～10 の整数であり、h は 1～100 の整数である) を繰返し単位とするオリゴオレフィン鎖とポリジメチルシロキサン鎖とを有するポリマレイミドからなるマイクロ相分離構造形成性の機能性物質、

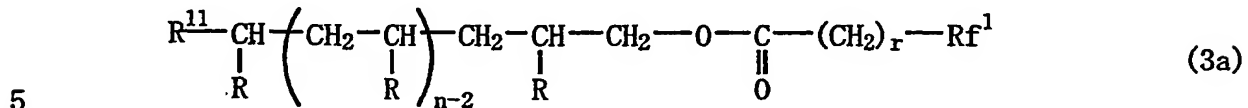
よりなる群から選択されることを特徴とする機能性物質。

2. 請求項 1 記載の一般式 (3) において、式中の R¹² が



であり、R は炭素数 1～3 のアルキル基またはフェニル基であり、Rf¹、R¹¹、r および n は一般式 (3) で定義したとおりの意味を表す、

下記一般式 (3 a)

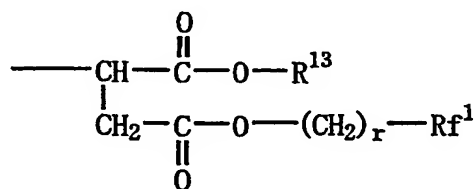


で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にパーフルオロアルキル基 Rf¹ を含有する請求項 1 記載の機能性物質。

3. 前記一般式 (3 a) において、式中の R¹¹ が Rf¹-(CH₂)_r-C(=O)O-CH₂- であるオリゴオレフィン鎖の両末端にパーフルオロアルキル基 Rf¹ を有する請求項 2 記載の機能性物質。

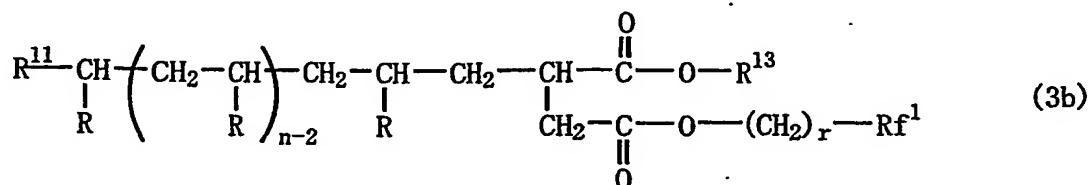
4. 前記一般式 (3 a) において、式中の R¹¹ が CH₃- または HO-CH₂- であるオリゴオレフィン鎖の片末端にパーフルオロアルキル基 Rf¹ を有する請求項 2 記載の機能性物質。

5. 請求項 1 記載の一般式 (3) において、式中の R¹² が



であり、R は炭素数 1～3 のアルキル基またはフェニル基であり、Rf¹、R¹¹、R¹³、r および n は一般式 (3) で定義したとおりの意味を表す、

下記一般式 (3 b)



で表されるオリゴオレフィン鎖の少なくとも 1 の末端にパーフルオロアルキル基

Rf¹を含有する請求項 1 記載の機能性物質。

6. 前記一般式 (3 b) において、式中の R^{1 1}が

Rf¹-(CH₂)_r-OC(O)-CH₂-CH(COOR^{1 3})-CH₂-であり、R^{1 3}が Rf¹であるオリゴ
5 オレフィン鎖の両末端に 4 個のパーフルオロアルキル基 Rf¹を含有する請求項 5
記載の機能性物質。

7. 前記一般式 (3 b) において、式中の R^{1 1}が

Rf¹-(CH₂)_r-OC(O)-CH₂-CH(COOR^{1 3})-CH₂-であり、R^{1 3}が-H であるオリゴ
10 オレフィン鎖の両末端に 2 個のパーフルオロアルキル基 Rf¹を含有する請求項 5
記載の機能性物質。

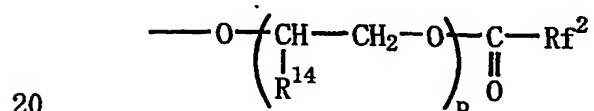
8. 前記一般式 (3 b) において、式中の R^{1 1}が

Rf¹-(CH₂)_r-OC(O)-CH₂-CH(COOR^{1 3})-CH₂-であり、R^{1 3}がポリ(オキシアル
15 キレン)基である、オリゴオレフィン鎖の両末端に 2 個のパーフルオロアルキル基
Rf¹を含有する請求項 5 記載の機能性物質。

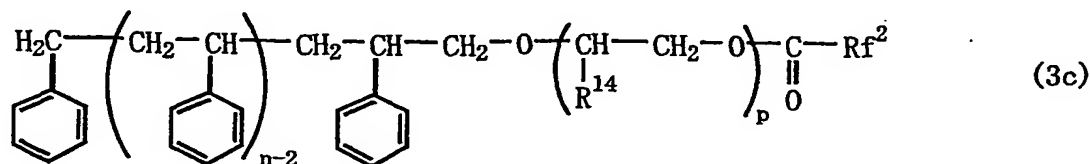
9. 前記一般式 (3 b) において、式中の R^{1 1}が CH₃-または HO-CH₂-であり、

15 R^{1 3}がポリ(オキシアルキレン)基であるオリゴオレフィン鎖の片末端にパーフル
オロアルキル基 Rf¹およびポリ(オキシアルキレン)基を有する請求項 5 記載の機
能性物質。

10. 請求項 1 記載の一般式 (3) において、式中の R がフェニル基であり、n
が 2~10 であり、R^{1 1}が H-であり、R^{1 2}が



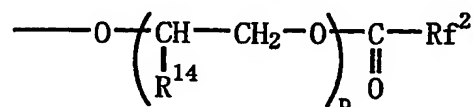
20 であり、式中の R^{1 4}が-H または -CH₃ であり、p が 1~50 の整数である、
下記一般式 (3 c)



25 で表されるオリゴスチレン鎖の片末端にポリ(オキシアルキレン)鎖を介してパー
フルオロアルキル基 Rf²を有する B-A 型ブロック共重合体からなる請求項 1 記

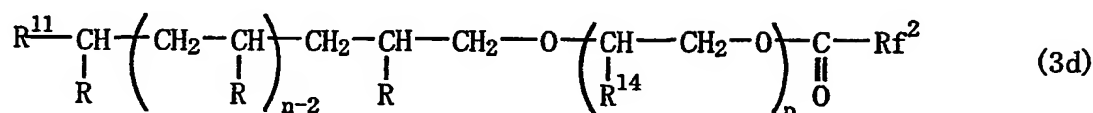
載の機能性物質。

1 1. 請求項 1 記載の一般式 (3) において、式中の R が $-\text{CH}_3$ の単独、 $-\text{CH}_3/$
 $-\text{H}$ 混合基または $-\text{CH}_3/-\text{C}_2\text{H}_5$ 混合基であり、n が 15 ~ 100 の整数であり、
 R^{11} が $\text{R}^{12}-\text{CH}_2-$ であり、 R^{12} が



であり、式中の R^{14} が $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ であり、p は 2 p (左右合計) / n が 0.1
 ~ 10 の範囲である、

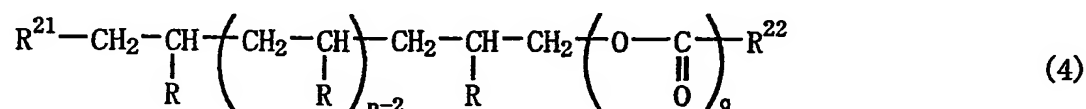
下記一般式 (3 d)



で表されるオリゴオレフィン鎖の両末端にポリ (オキシアルキレン) 鎖を介してパーフルオロアルキル基 Rf^2 を有する B-A-B 型トリブロック共重合体からなる請求項 1 記載の機能性物質。

1 2. 請求項 2 ないし 1 1 のいずれかに記載の機能性物質を含む界面活性剤。

1 3. 請求項 1 記載の下記一般式 (4)

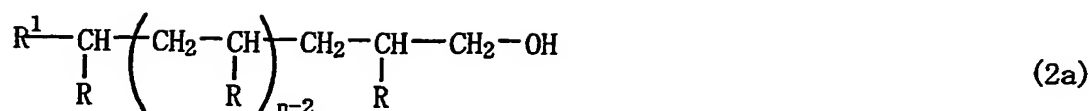


で表され、式中の R がメチル基またはフェニル基である光重合/解離可逆性基含有テレケリックオリゴオレフィンからなる請求項 1 記載の機能性物質。

1 4. 上記一般式 (4) において、式中の q が 1 であり、 R^{22} がアントラニル基である光重合/解離可逆性基含有テレケリックオリゴオレフィンからなる請求項 1 記載の機能性物質。

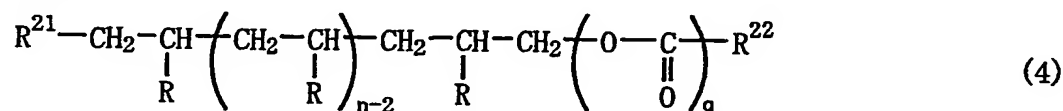
1 5. 請求項 1 記載の一般式 (2) において、式中の R および n は請求項 1 で定義したとおりの意味を表し、 R^1 が R^2-CH_2- または R^3-CH_2- (R^3 は請求項 1 で定義したとおりの意味を表す) であり、 R^2 が $-\text{OH}$ である、

下記一般式 (2 a)



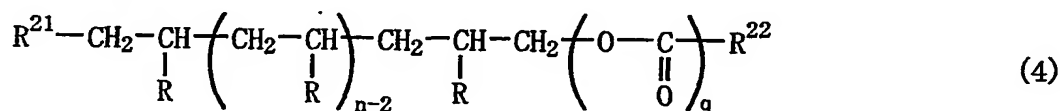
で表される、片末端または両末端に—OH 基を有するオリゴオレフィンと、アントロン酸塩化物、もしくはピリミジン塩酸塩、ウラシル塩酸塩またはチミン塩酸塩とを反応させる、

5 下記一般式 (4)



(式中、R、R²¹、R²²、n および q は請求項 1 で定義したとおりの意味を表す)
で表される、光重合／解離可逆性基を含有するテレケリックオリゴオレフィンからなる機能性物質の製造方法。

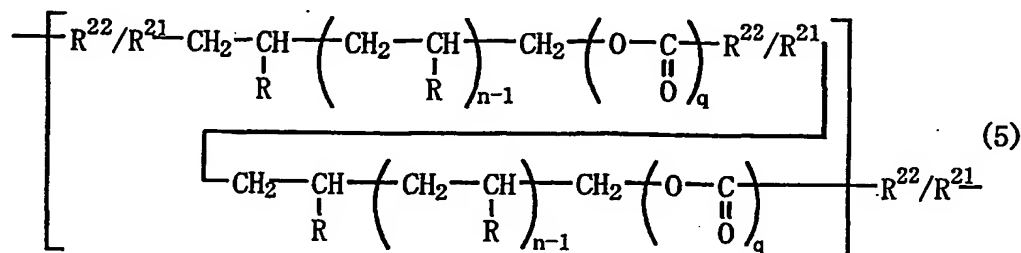
10 16. 下記一般式 (4)



(式中、R、R²¹、R²²、n および q は請求項 1 で定義したとおりの意味を表す)
で表される、光重合／解離可逆性基を含有するテレケリックオリゴオレフィンを、要すれば光増感剤の存在下に 300 nm 以上の長波長の活性光線に露光して重合させる、

15

下記一般式 (5)

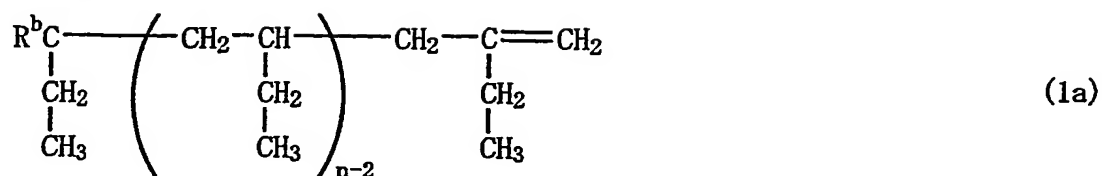


(式中、R および n は前記定義したとおりの意味を表す、R²¹は R²²—または R²²—COO—を表し、q は 0 または 1 である) を繰返し単位とする、光および／または熱解離性のテレケリックオリゴオレフィン重合体の製造方法。

20

17. ポリ(1-ブテン)の熱分解生成物であって、

下記一般式 (1 a)



(式中、 R^b は H_2 —または $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ を表し、 n は15～100の整数である) で表される両末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)および片末端にビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)を包含し、1分子当たりの平均末端ビニリデン基数(f_{TV_D} 値)が1.53～1.75、数平均分子量(M_n)が1000～5000、分子量分布の分散度(M_w/M_n)が2.5以下であることを特徴とする末端ビニリデン基を有するオリゴ(1-ブテン)。

図 1

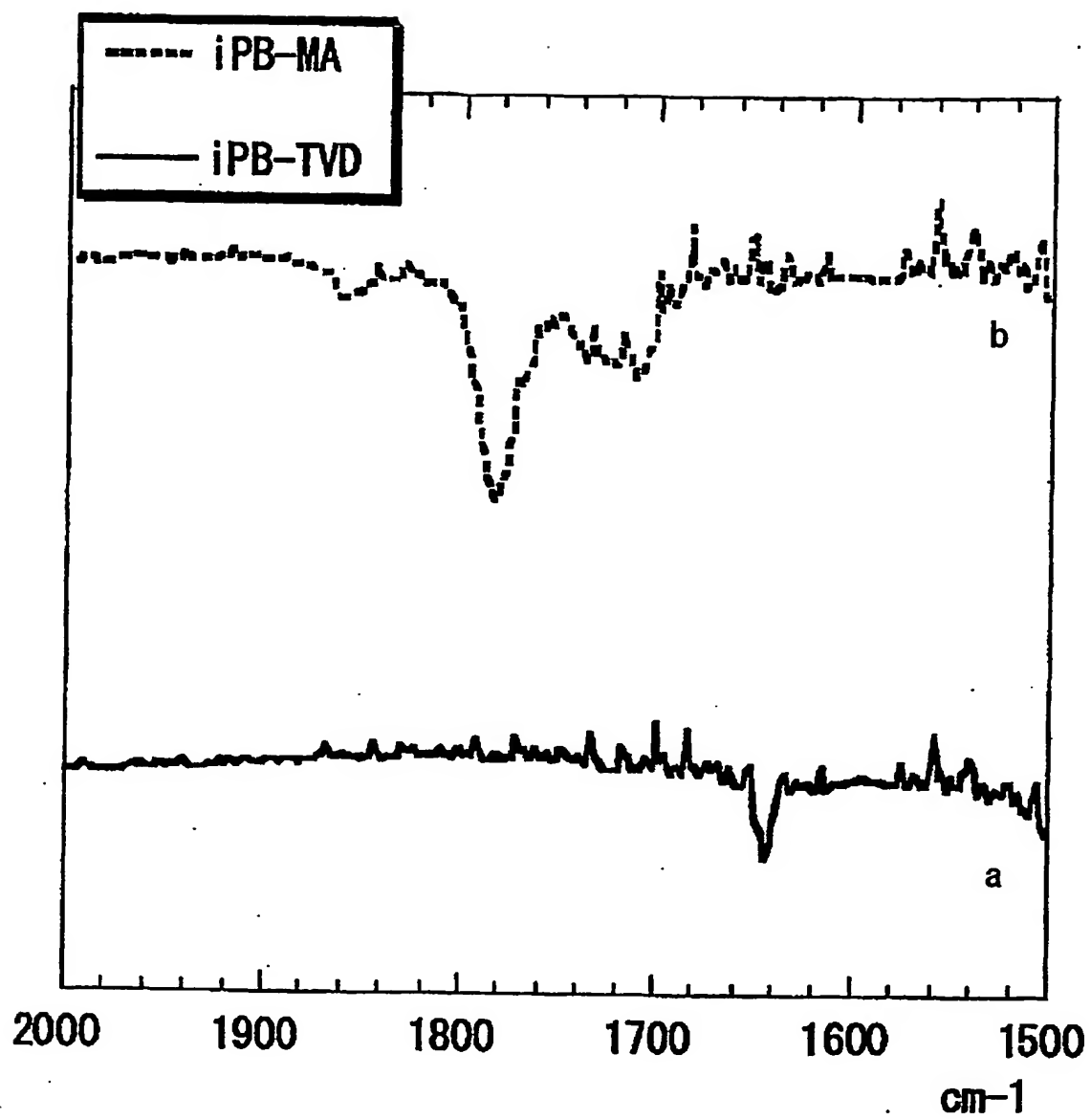
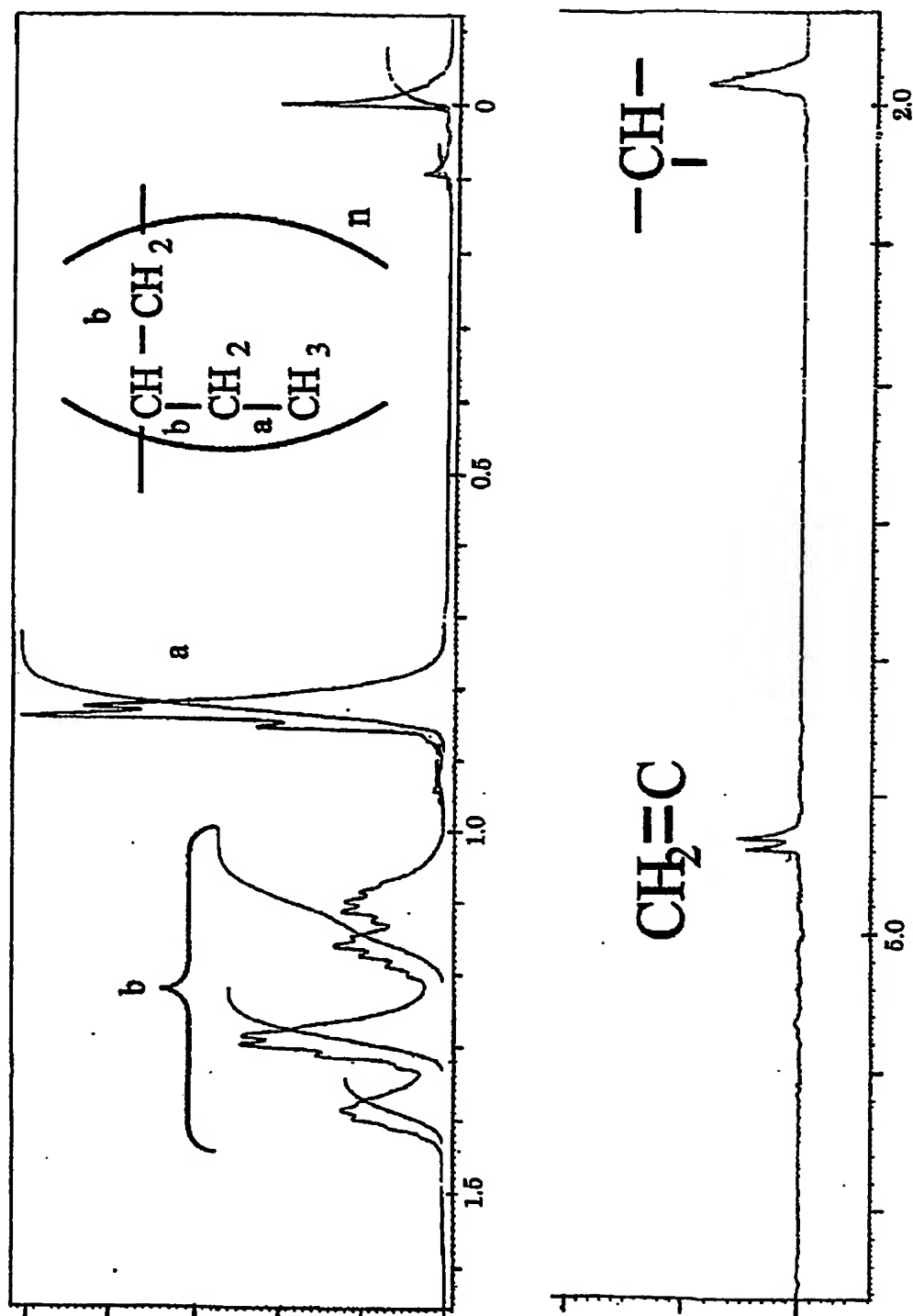


図 2



3/35

3

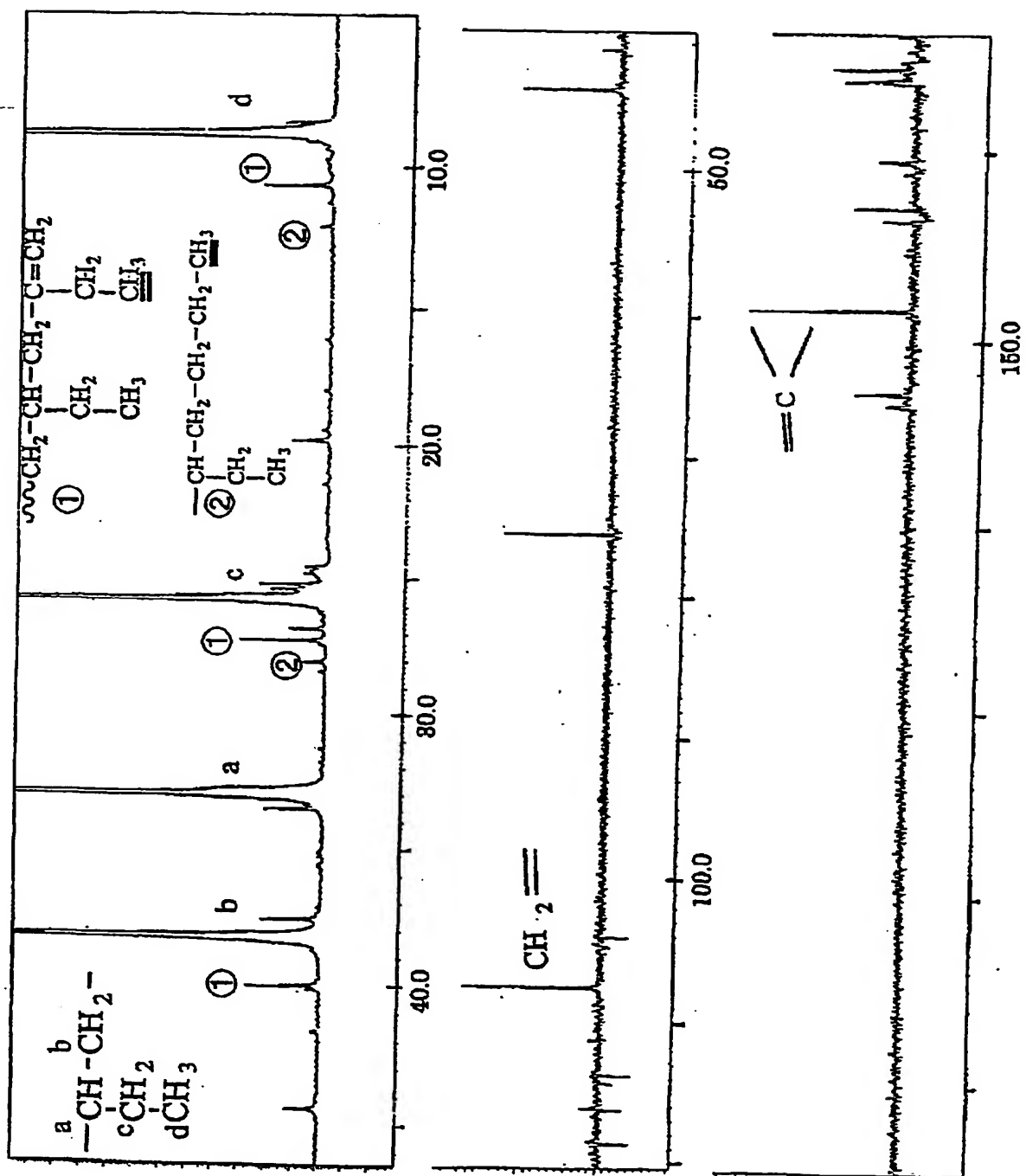


図 4

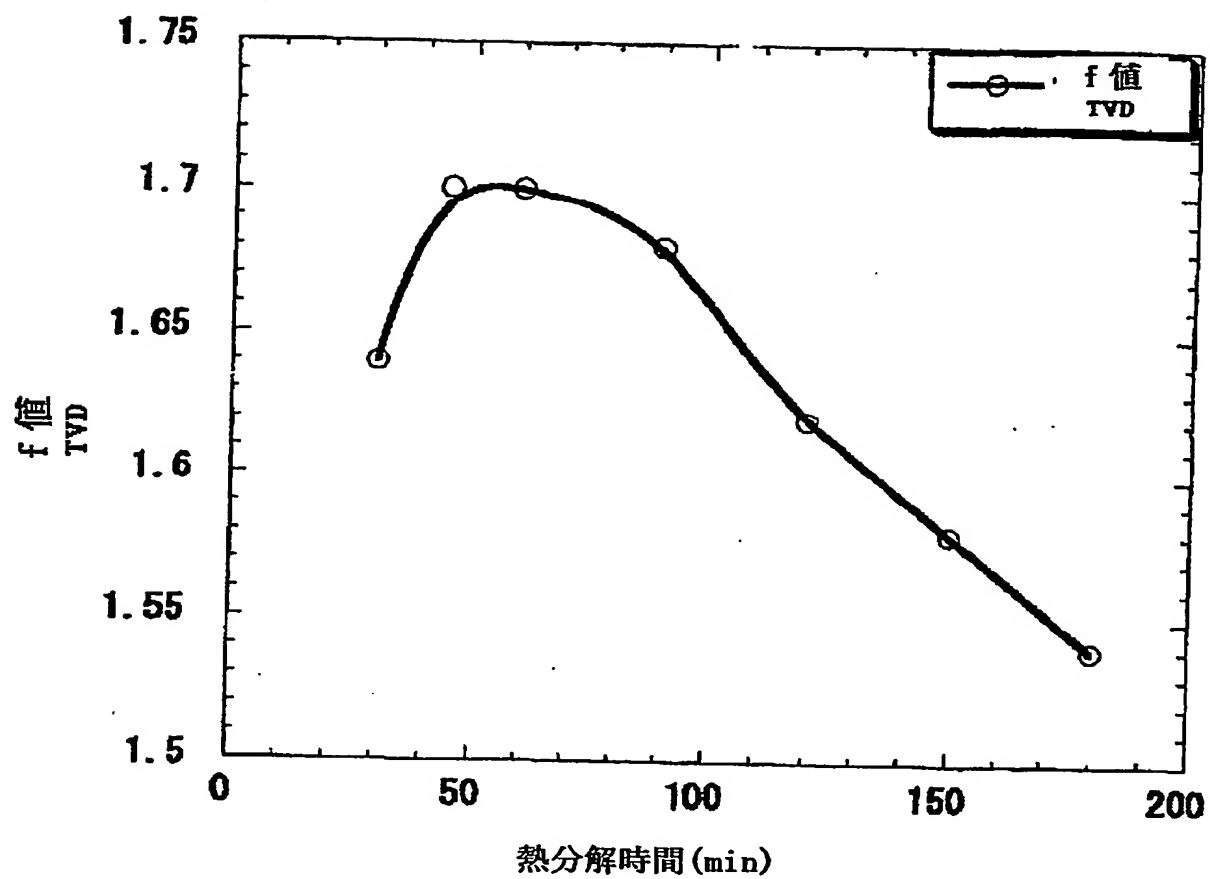


図 5

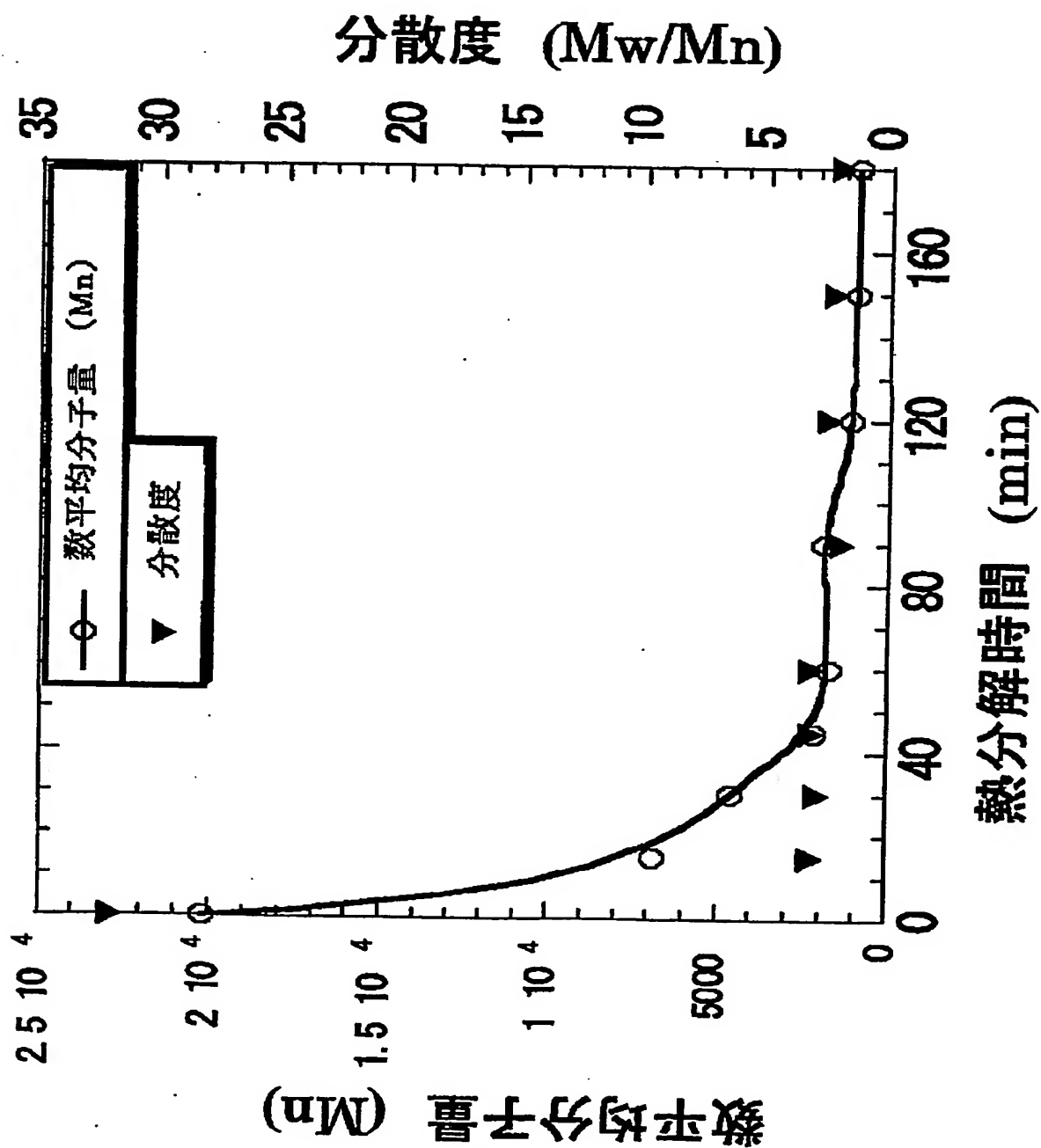


図 6

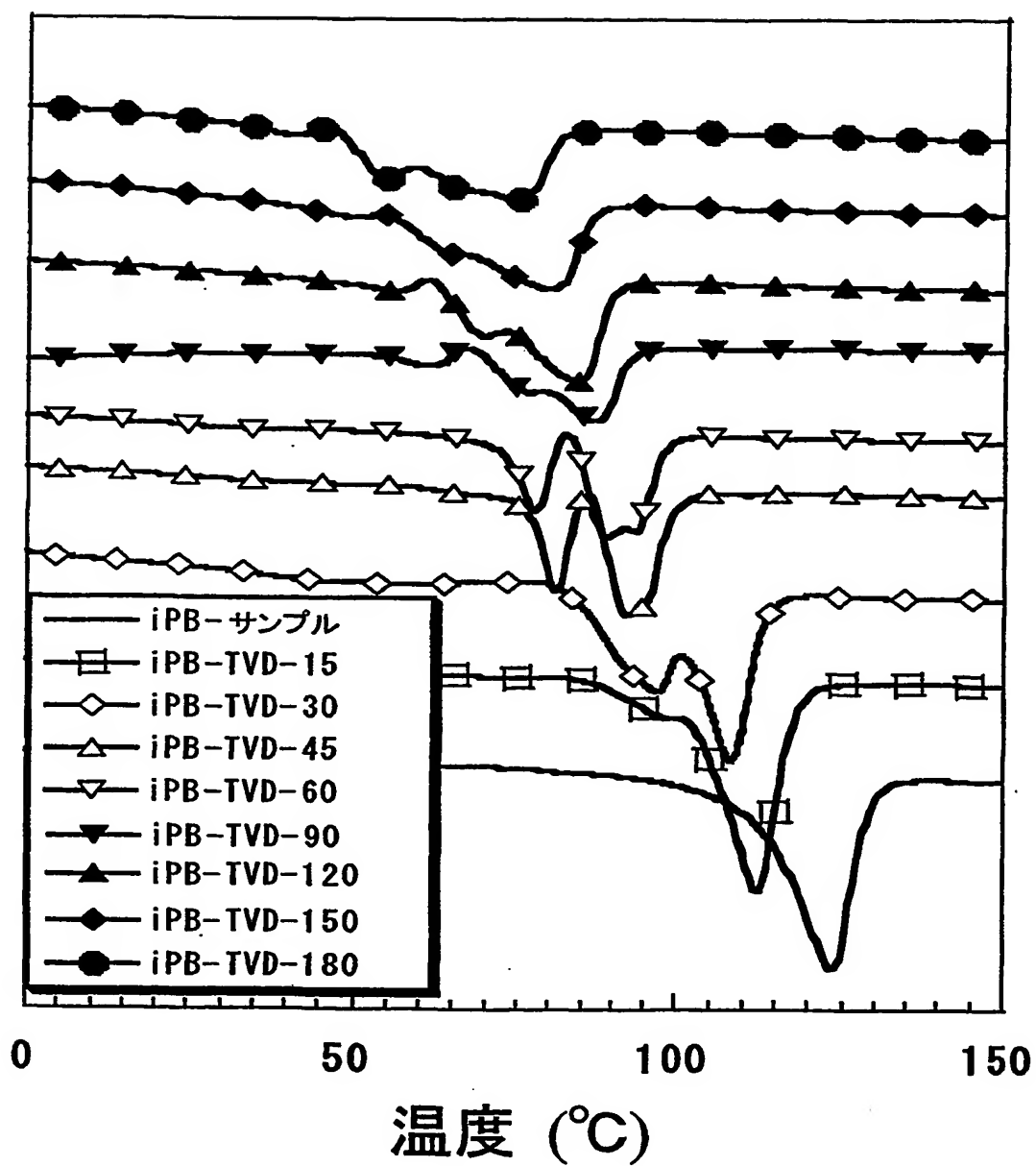
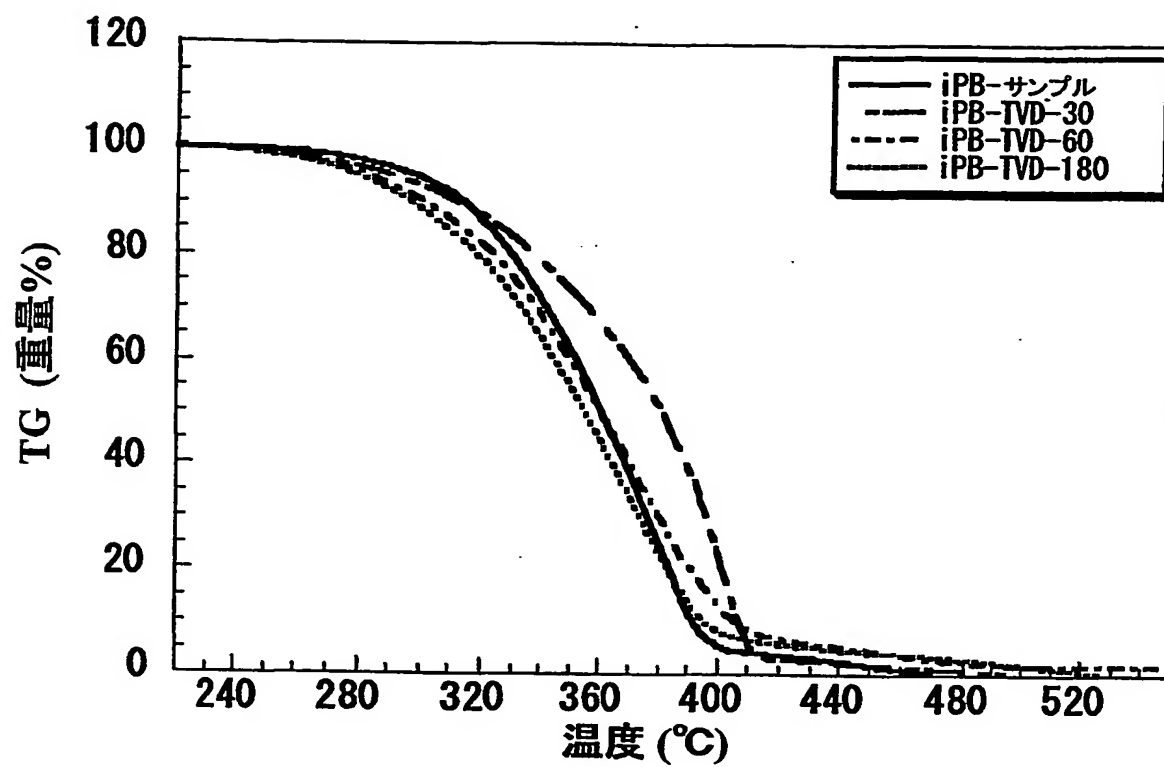
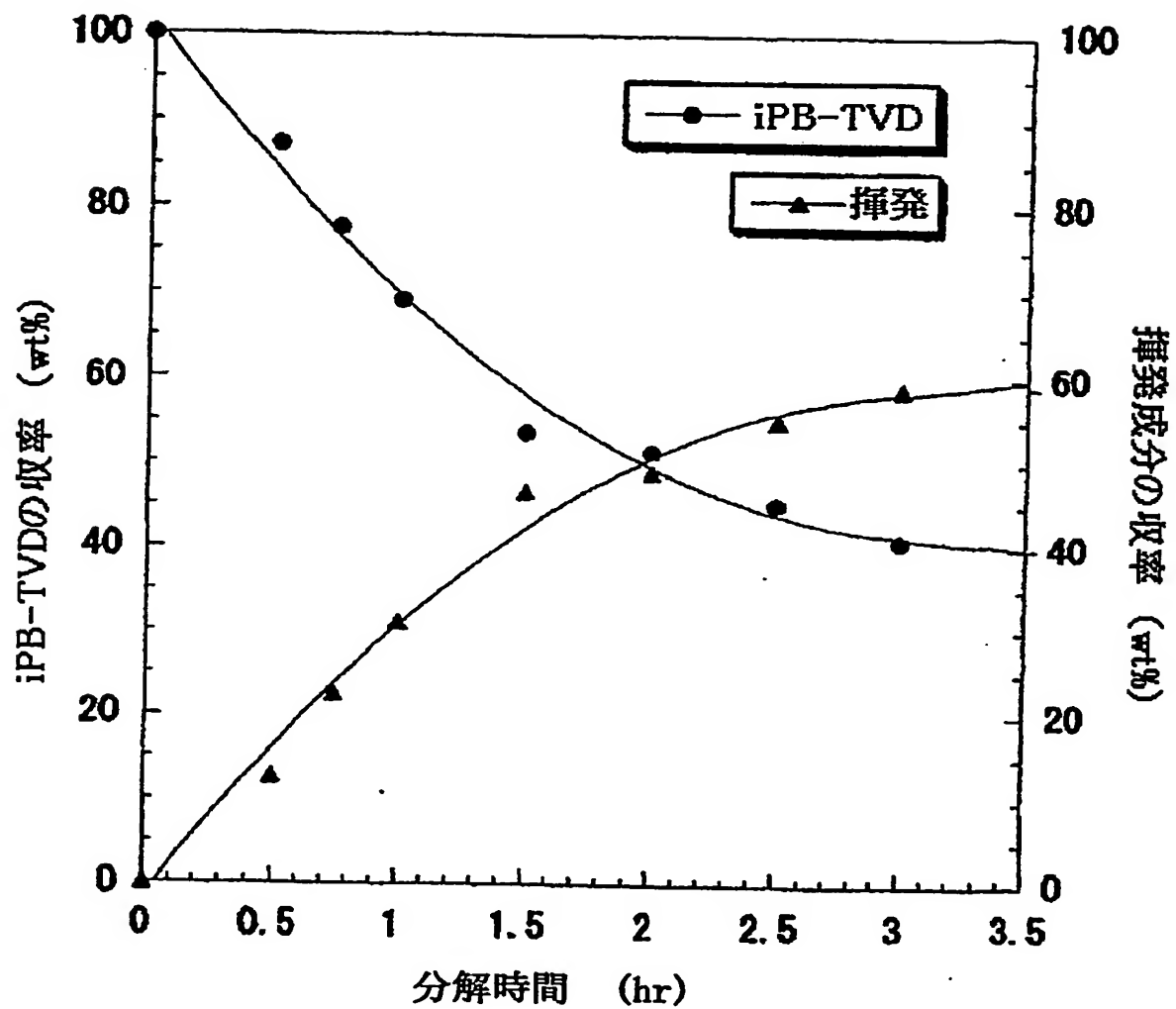


図 7



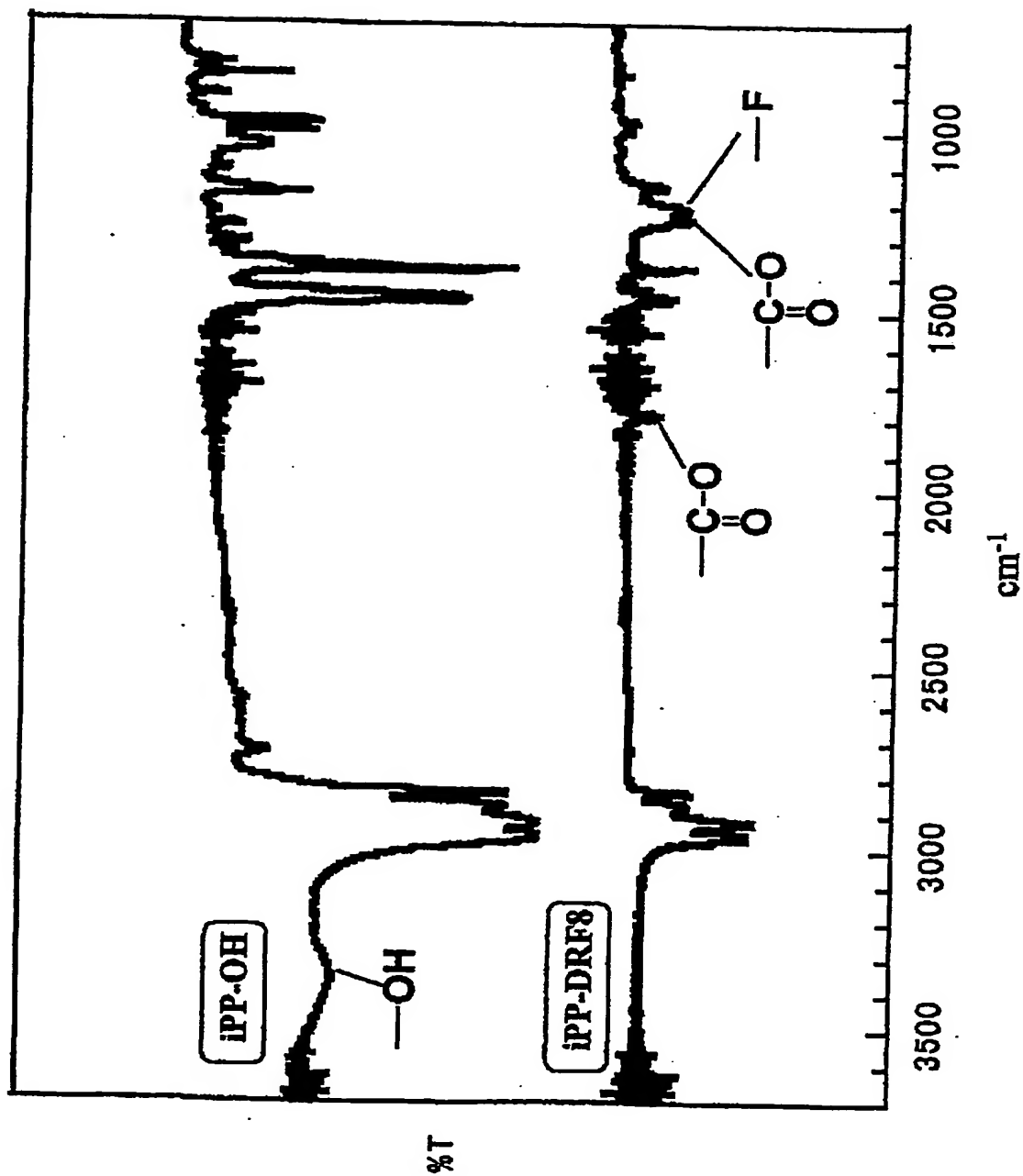
8/35

図 8



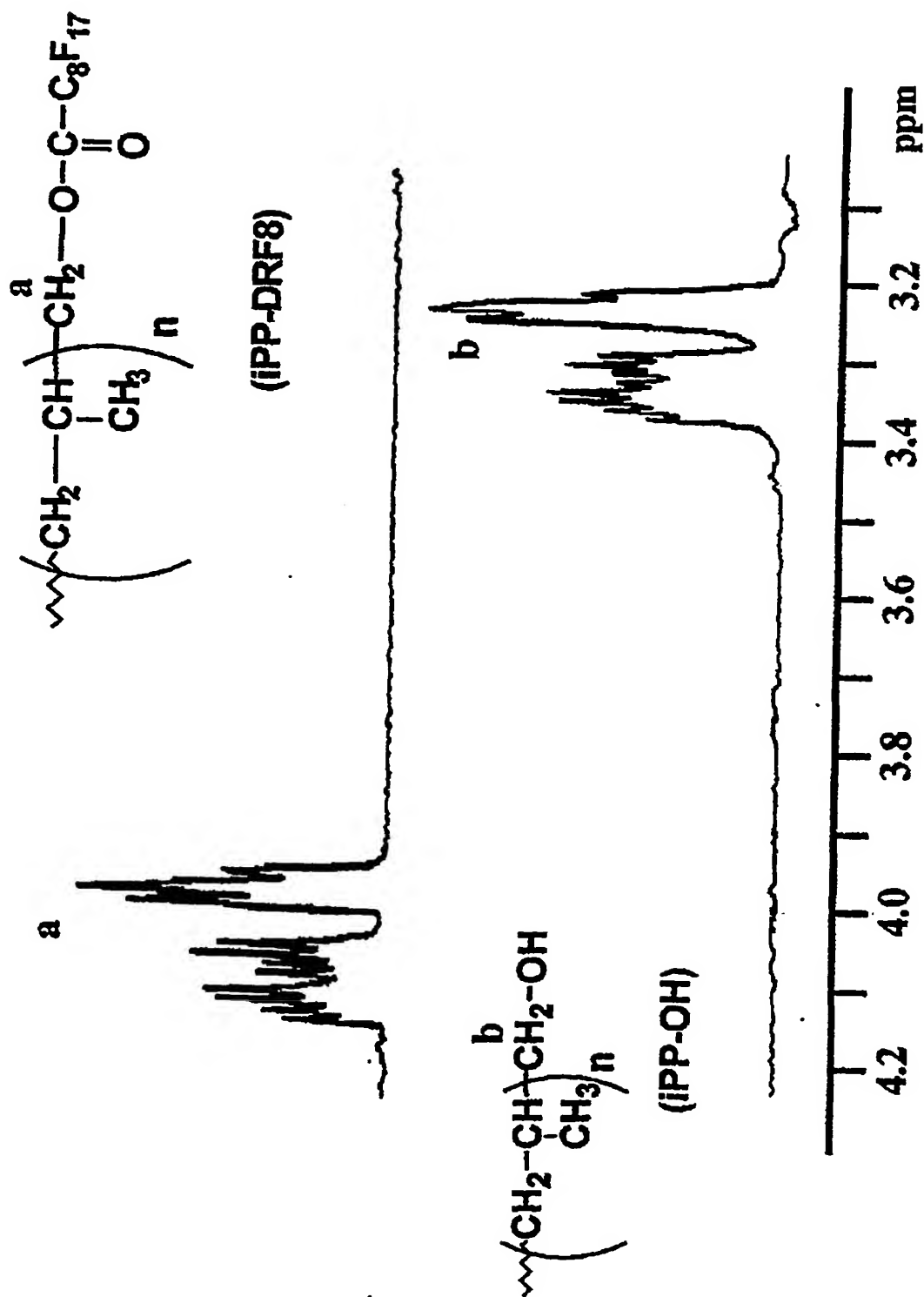
9/35

9



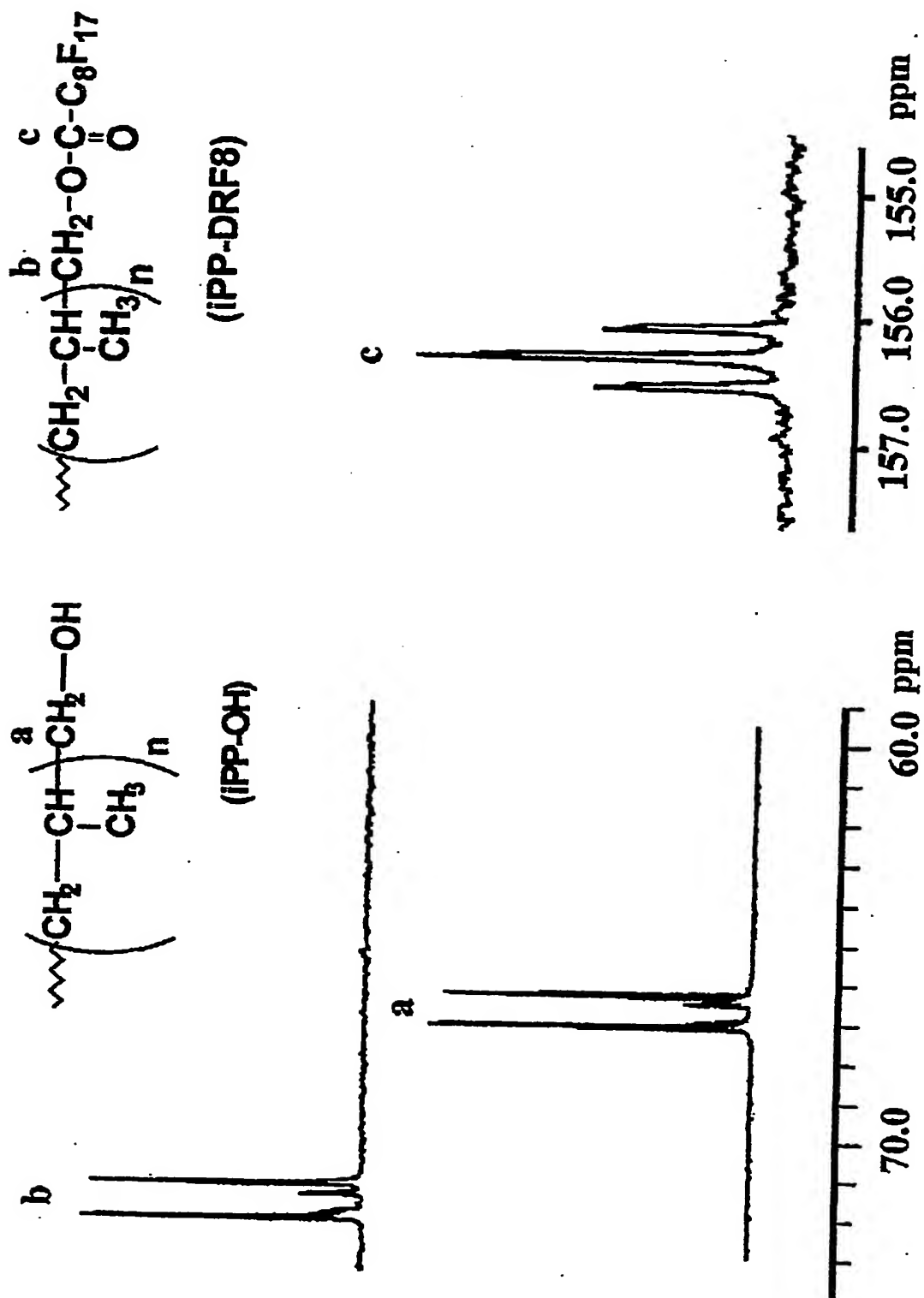
10/35

10



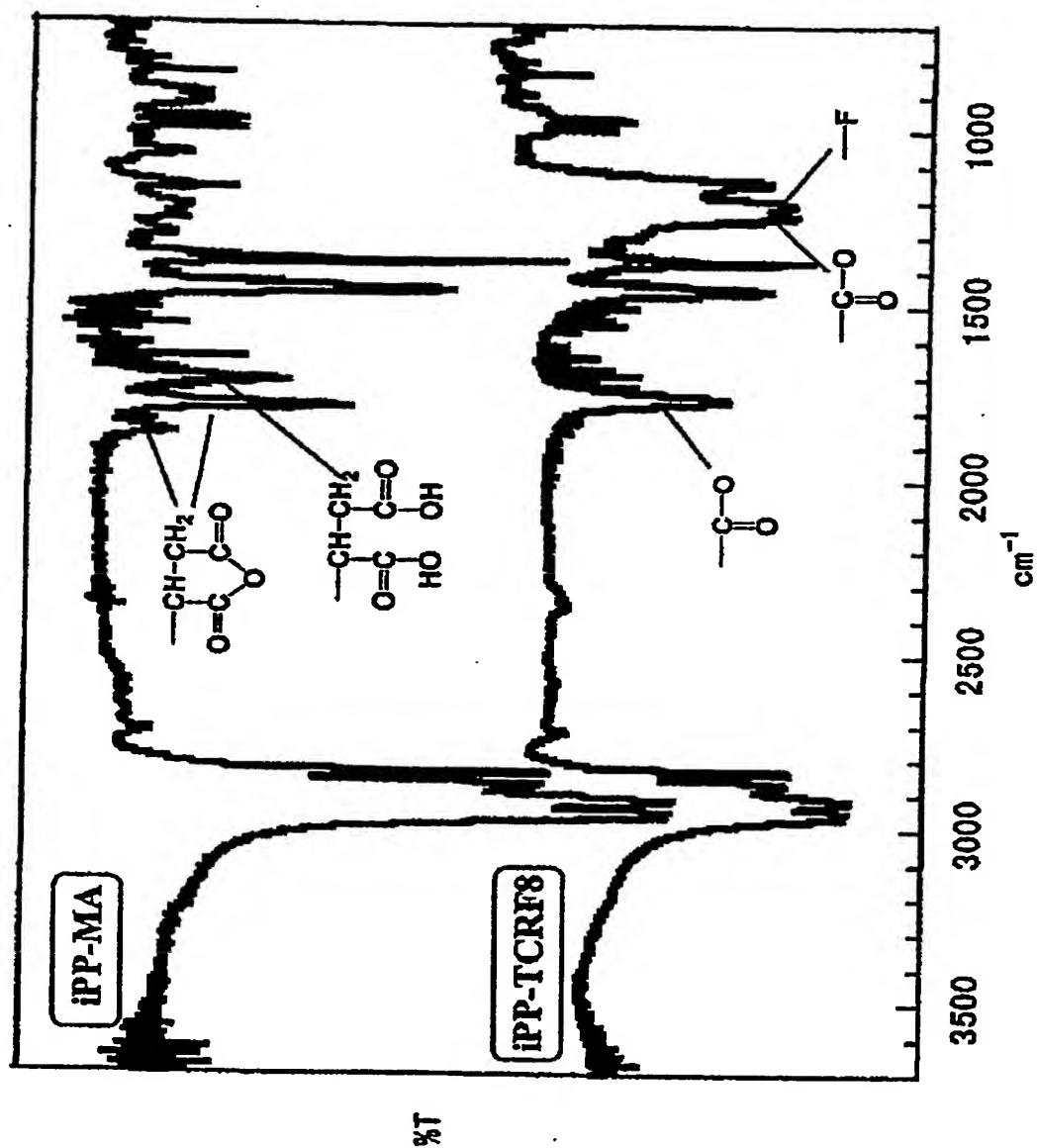
11/35

図 1 1



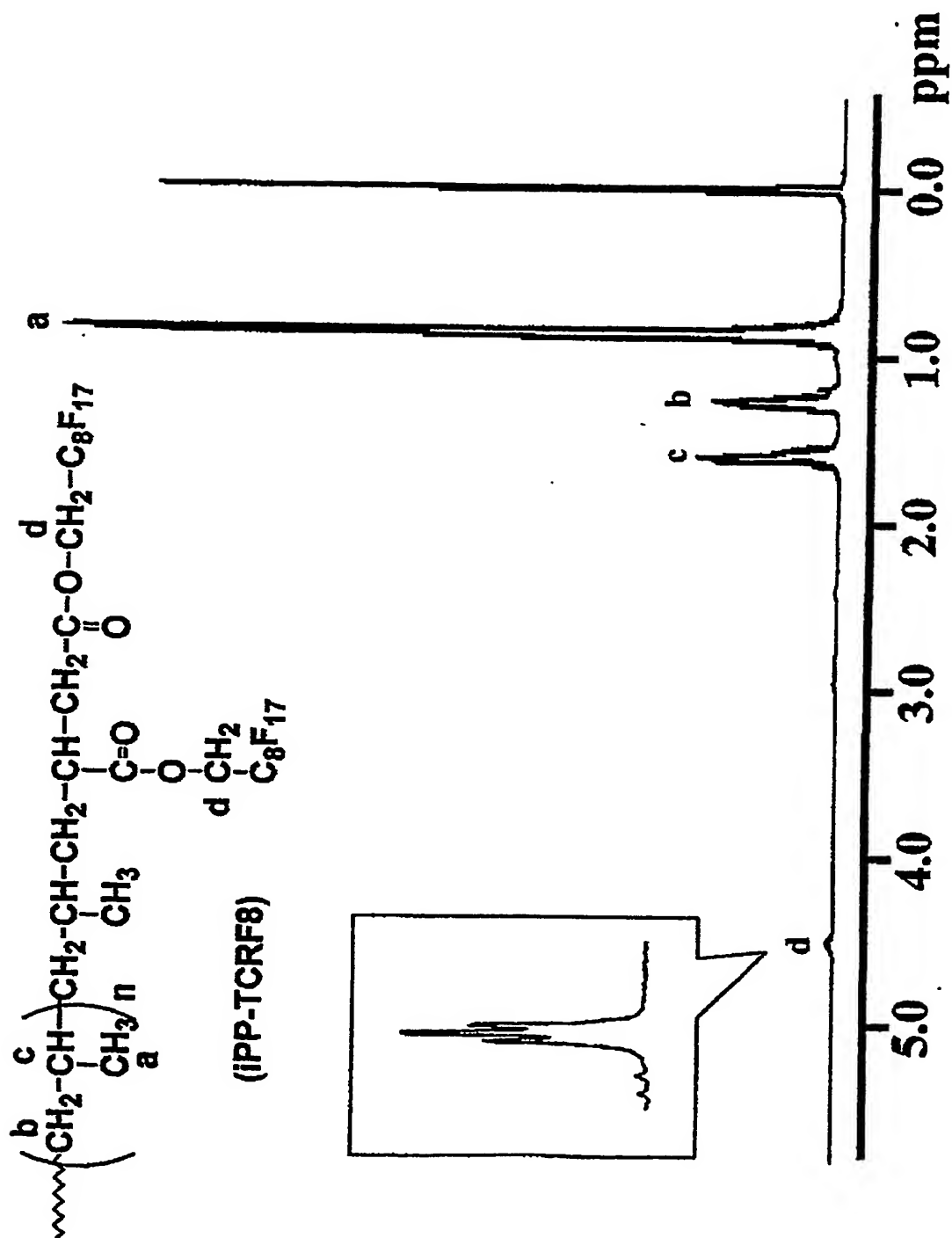
12/35

図 1 2



14/35

図 1 4



15/35

図 1 5

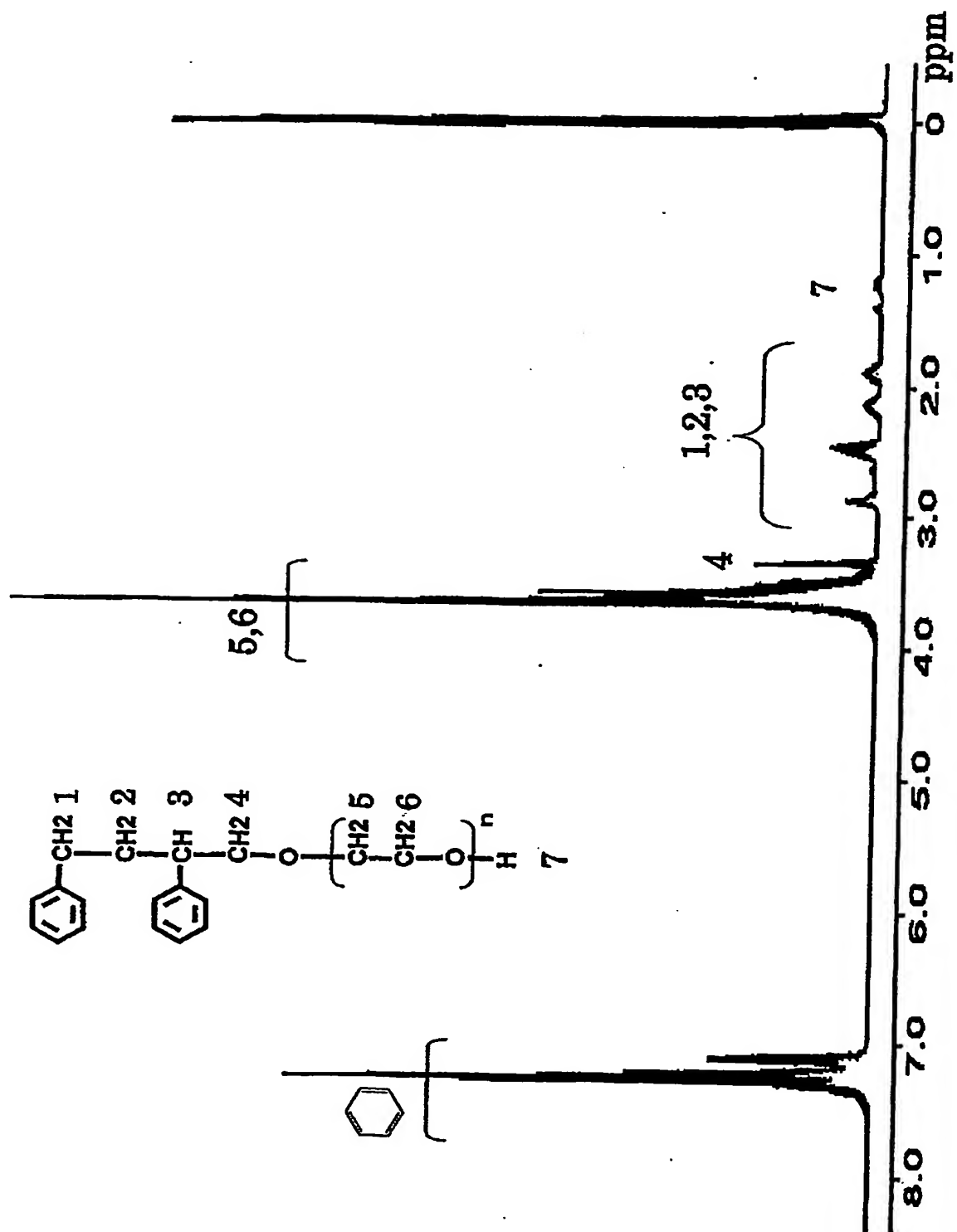


図 1 6

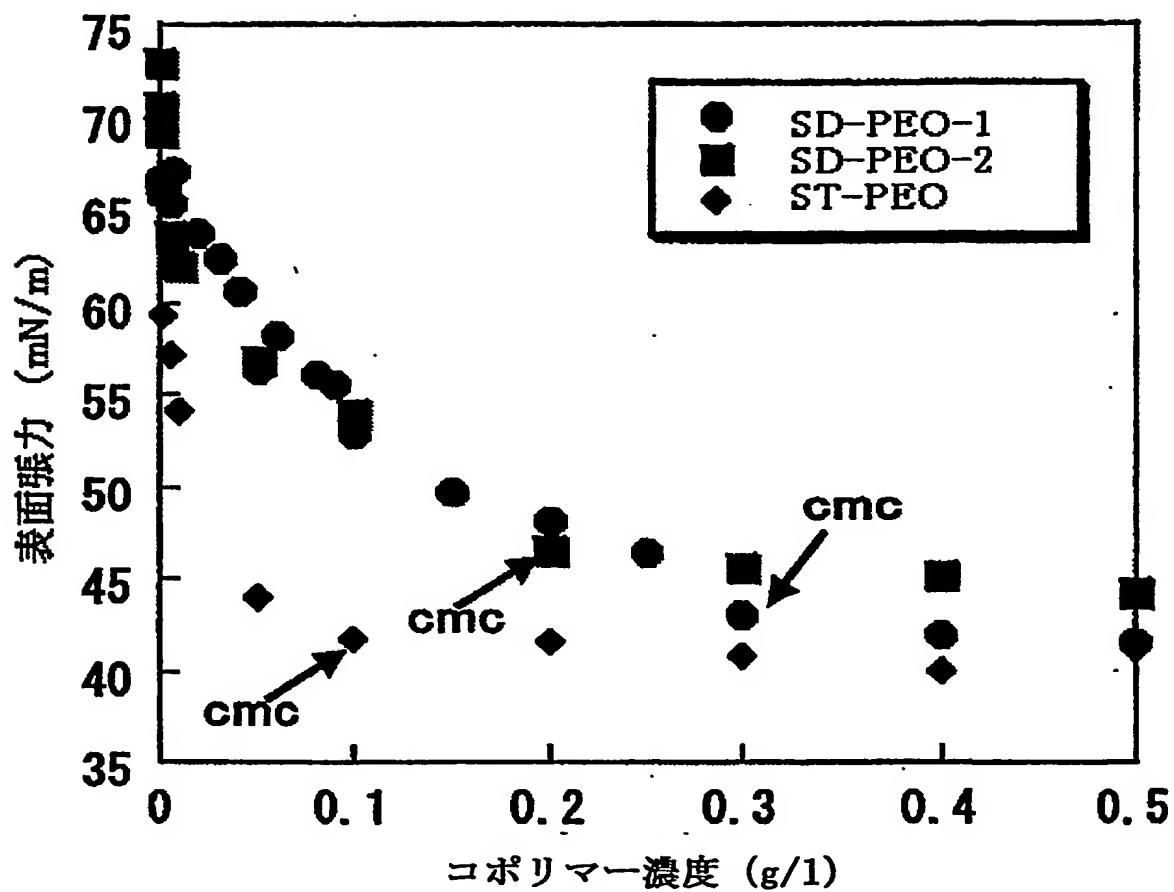


図 1 7

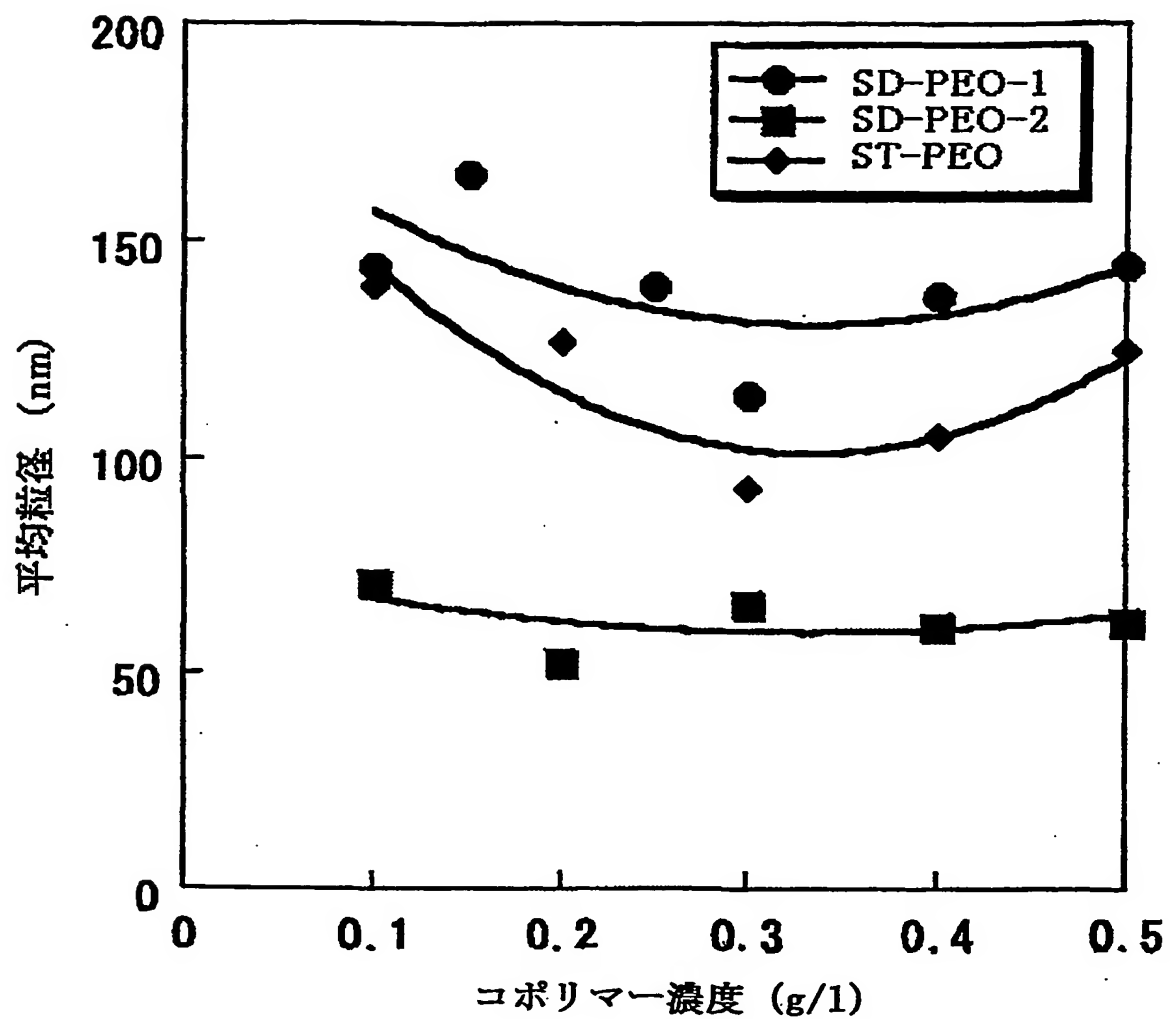


図 18

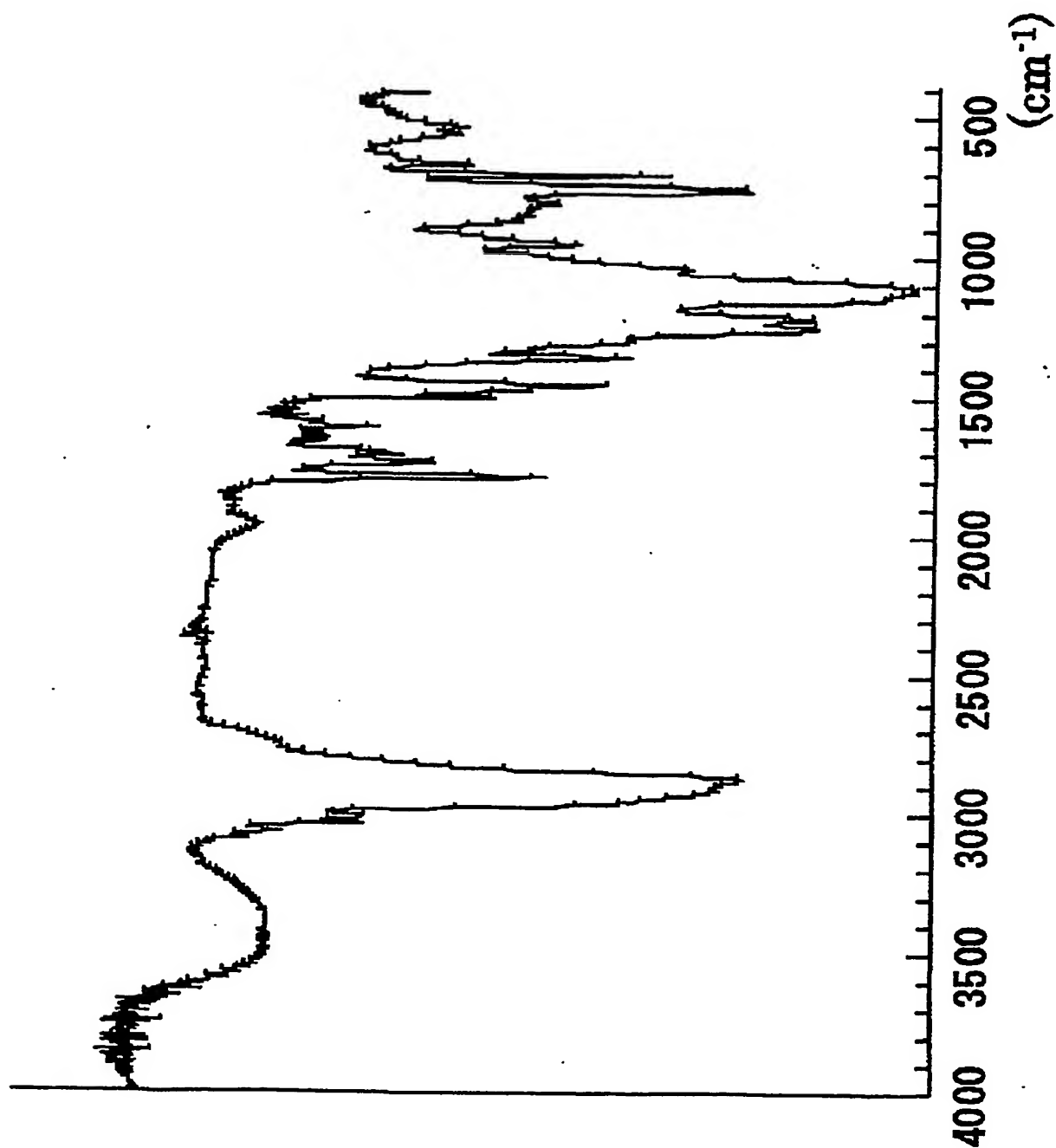


図 19

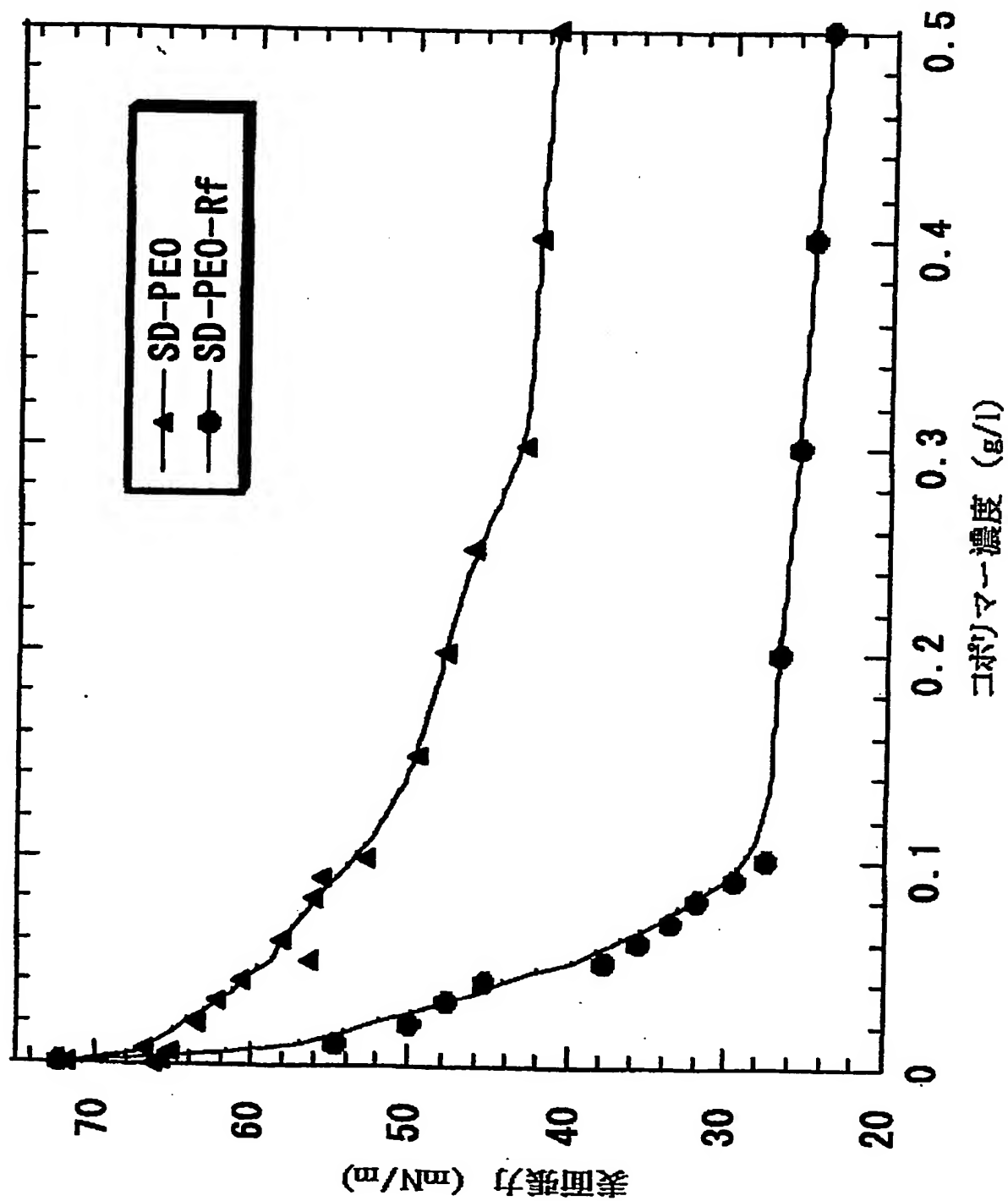


図 20

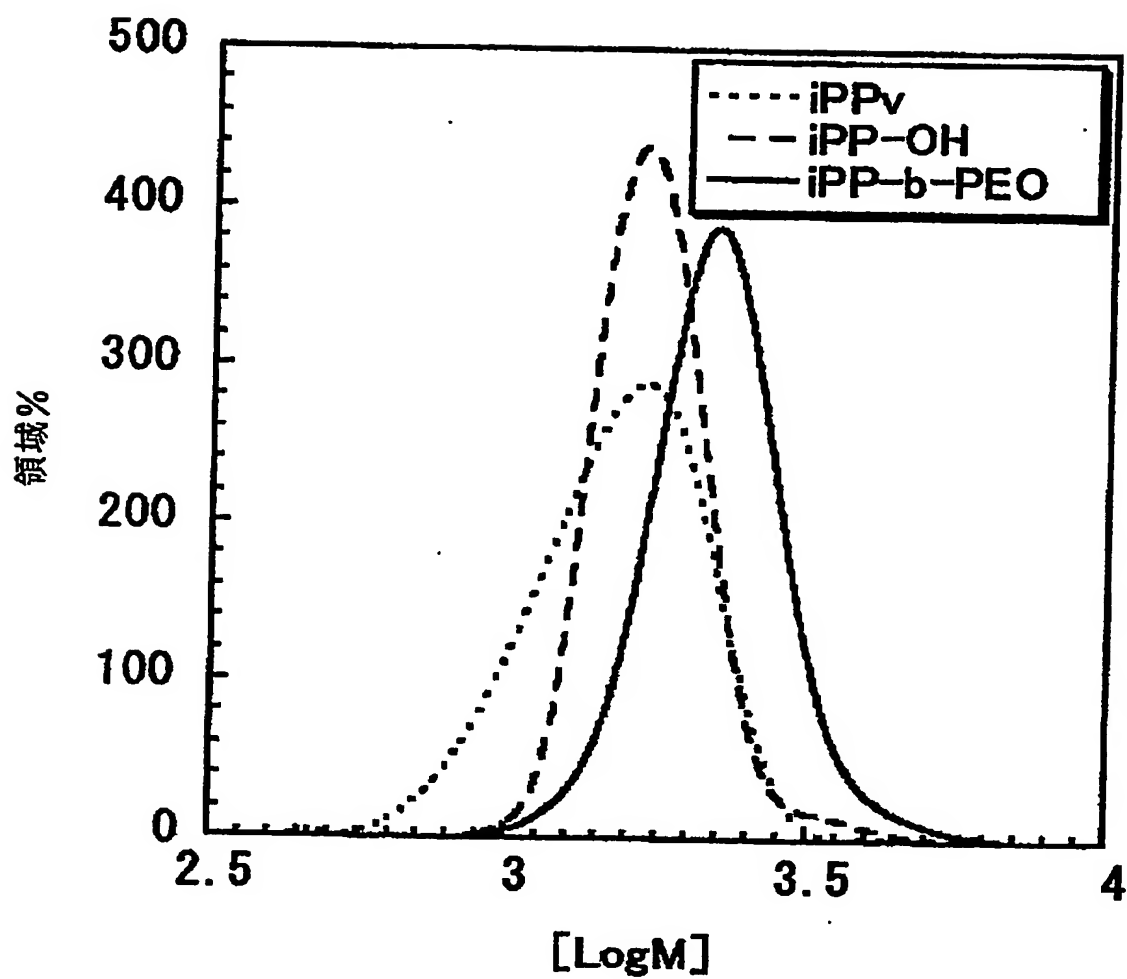


図 2 1

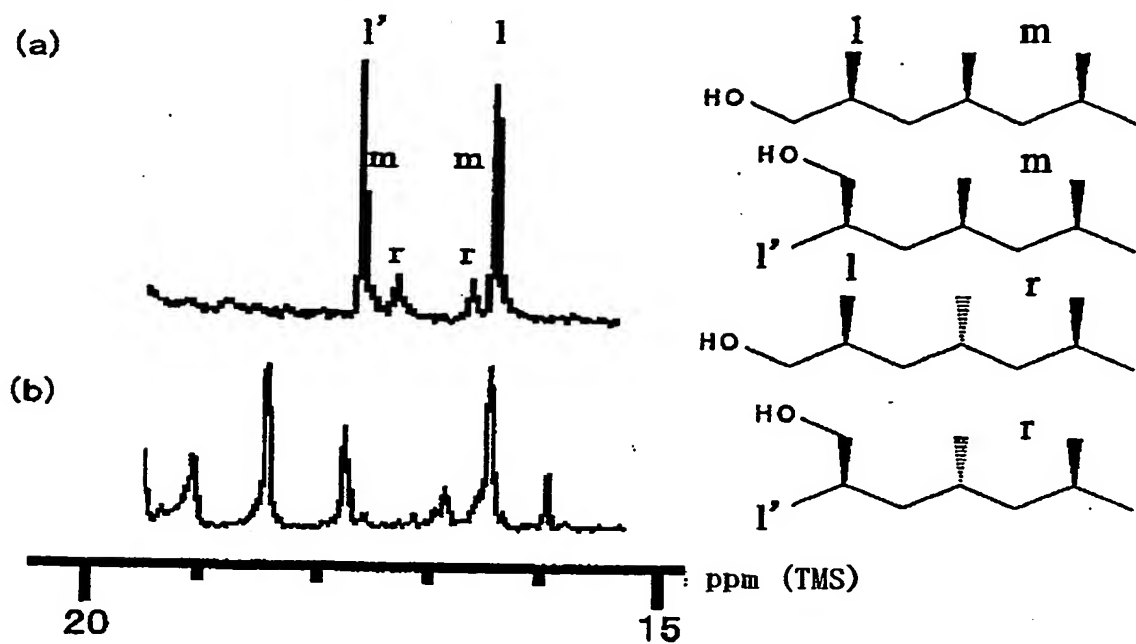


図 2 2

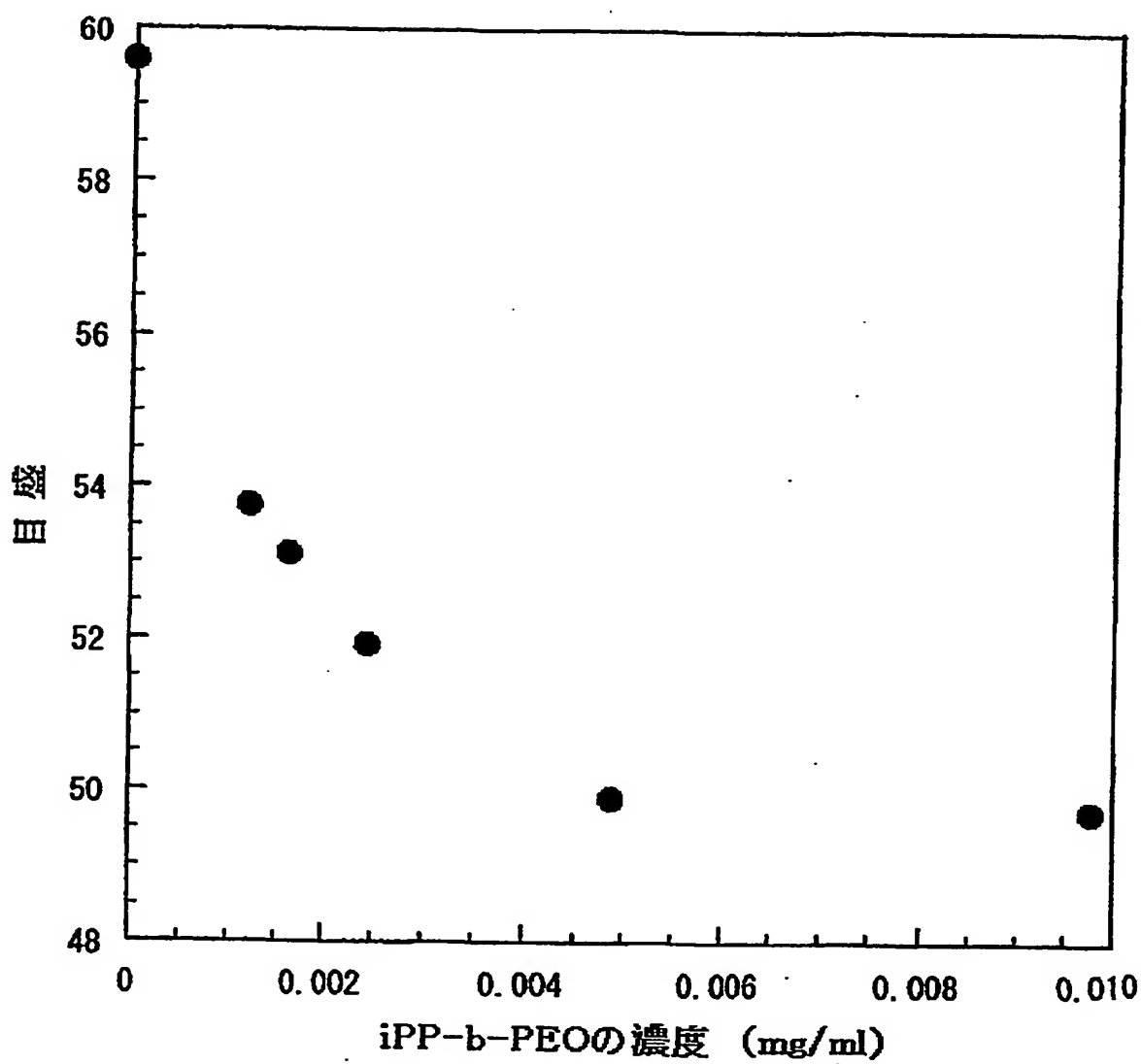


図 2 3

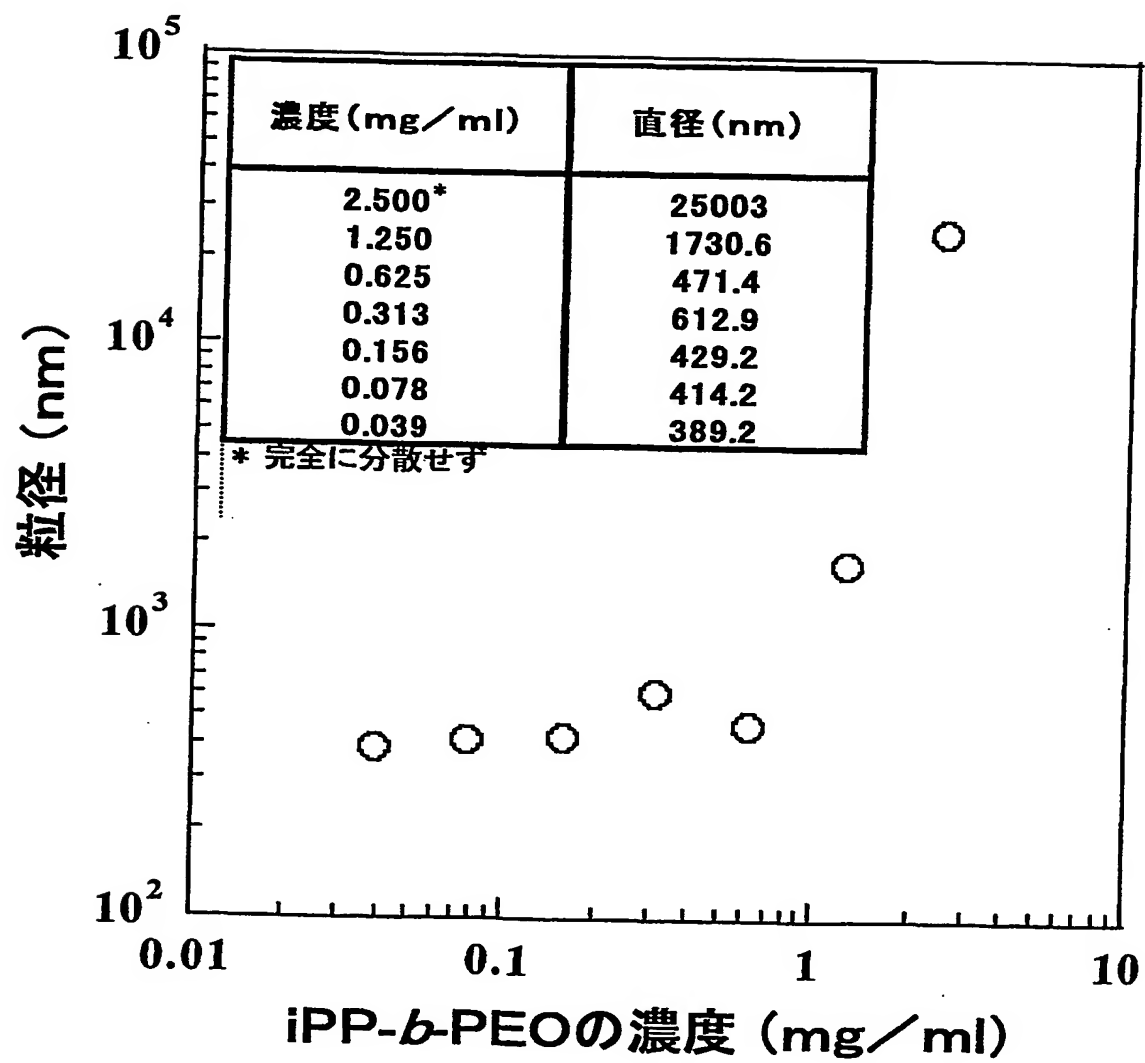


図 24

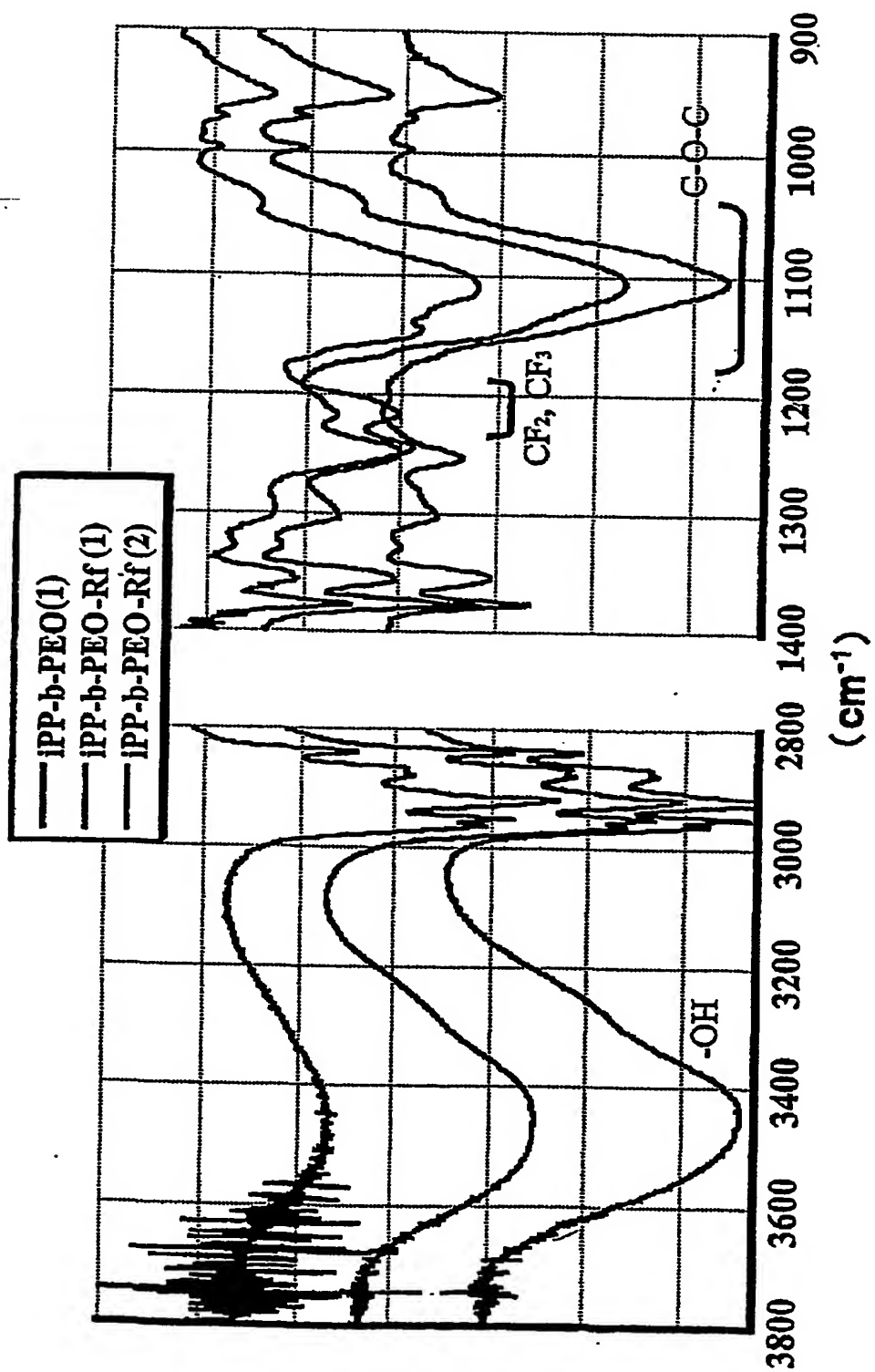


図 2 5

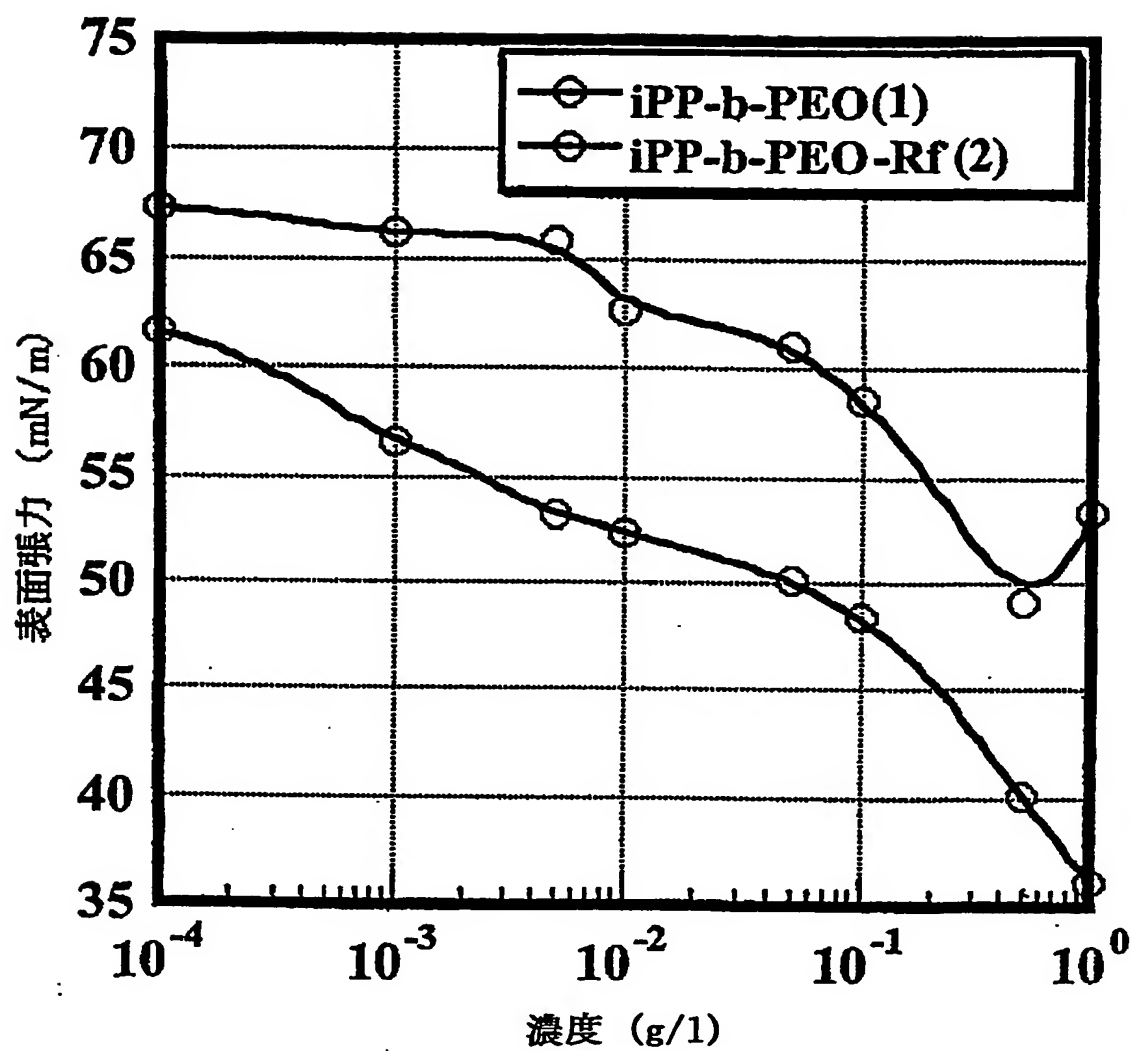


图 26

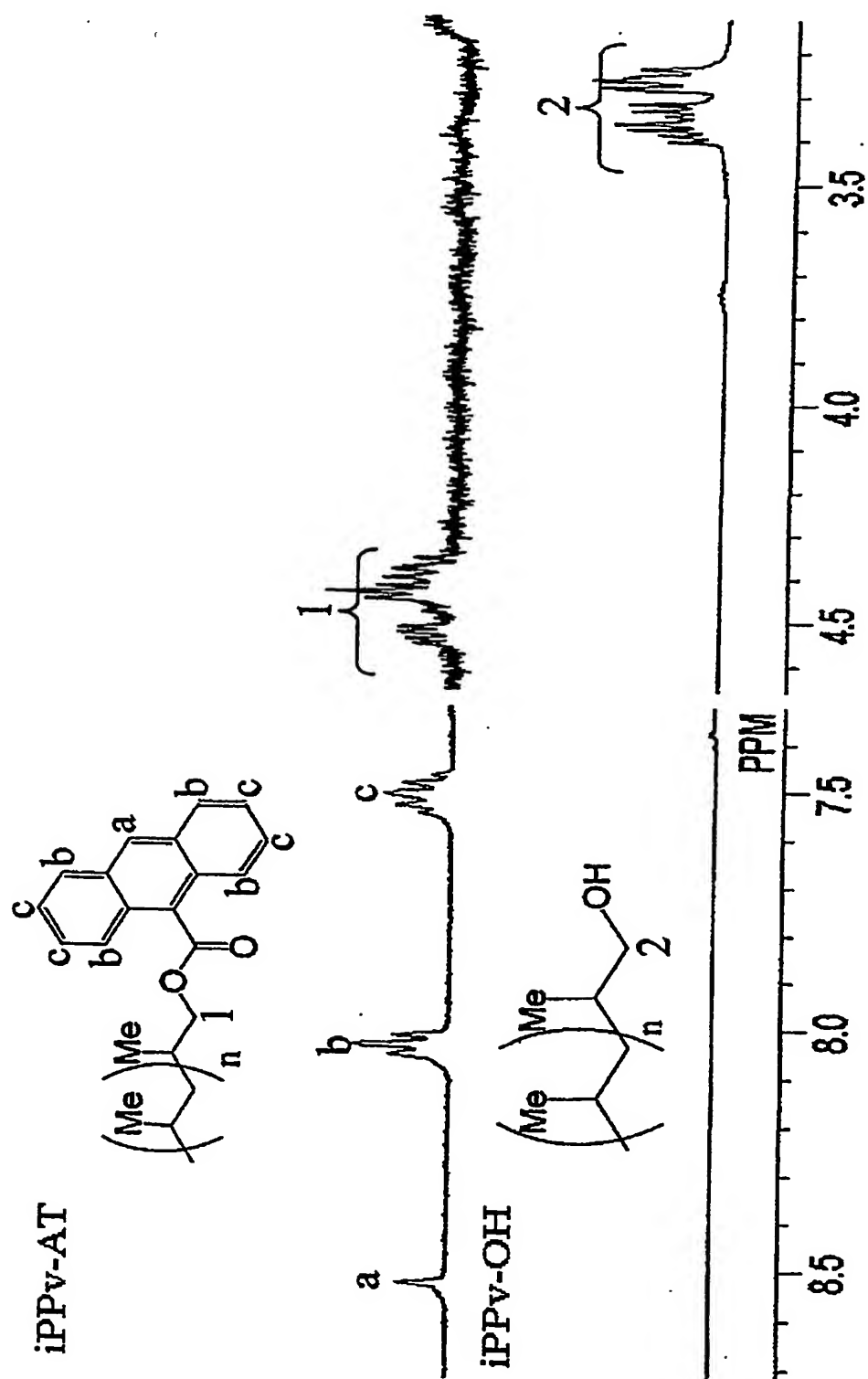


図 27

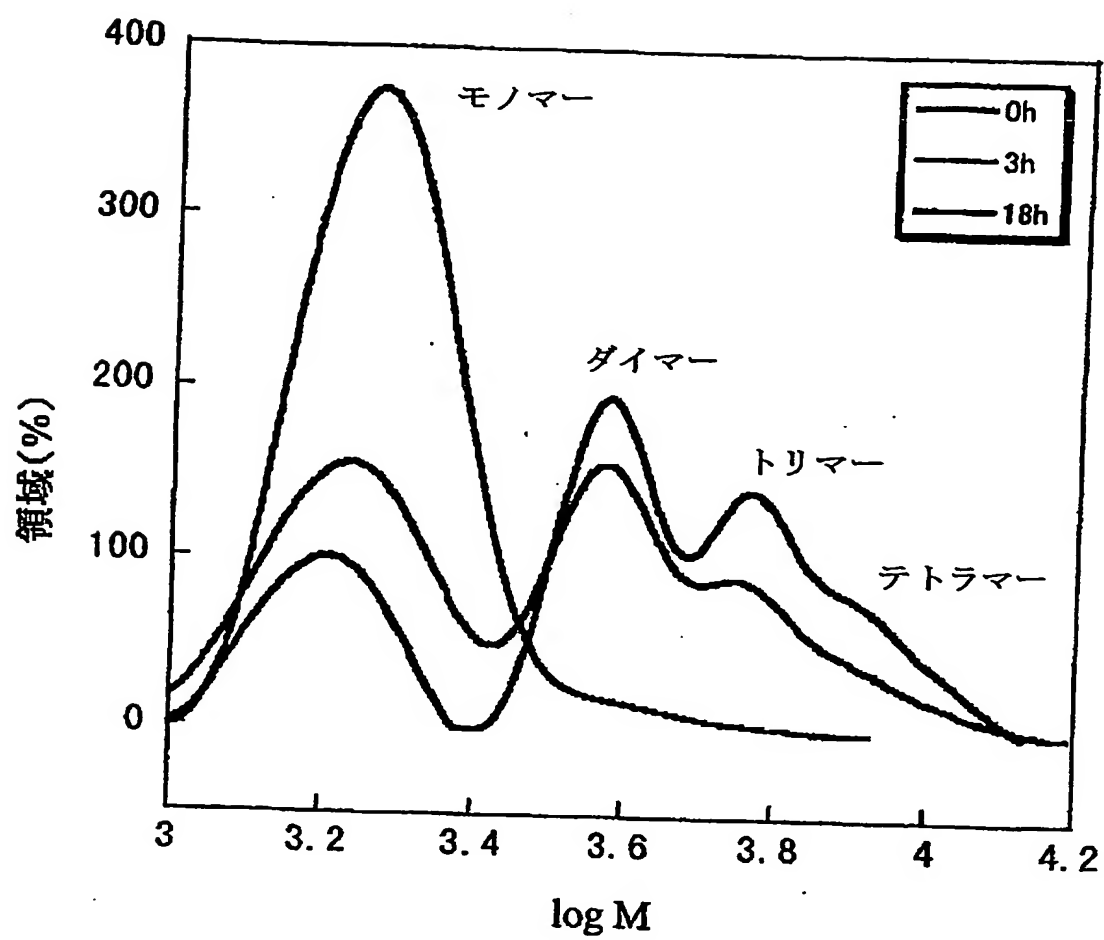


図 28

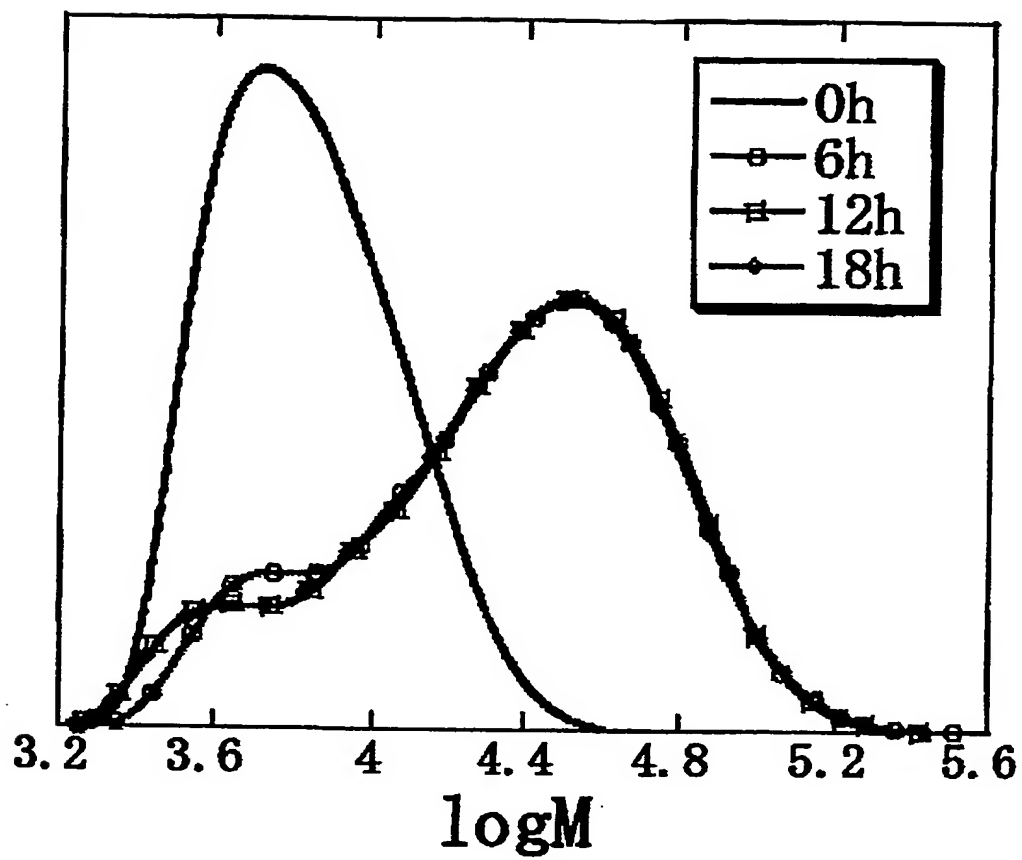


図 29

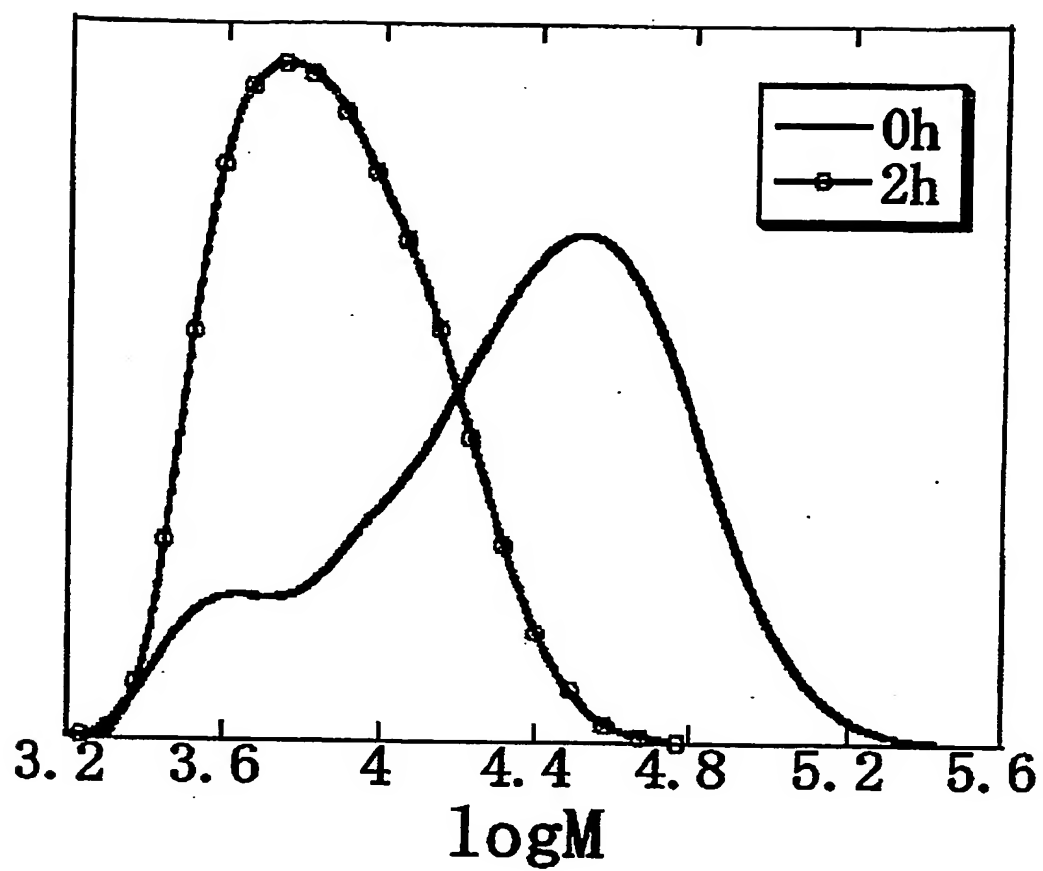


図 30

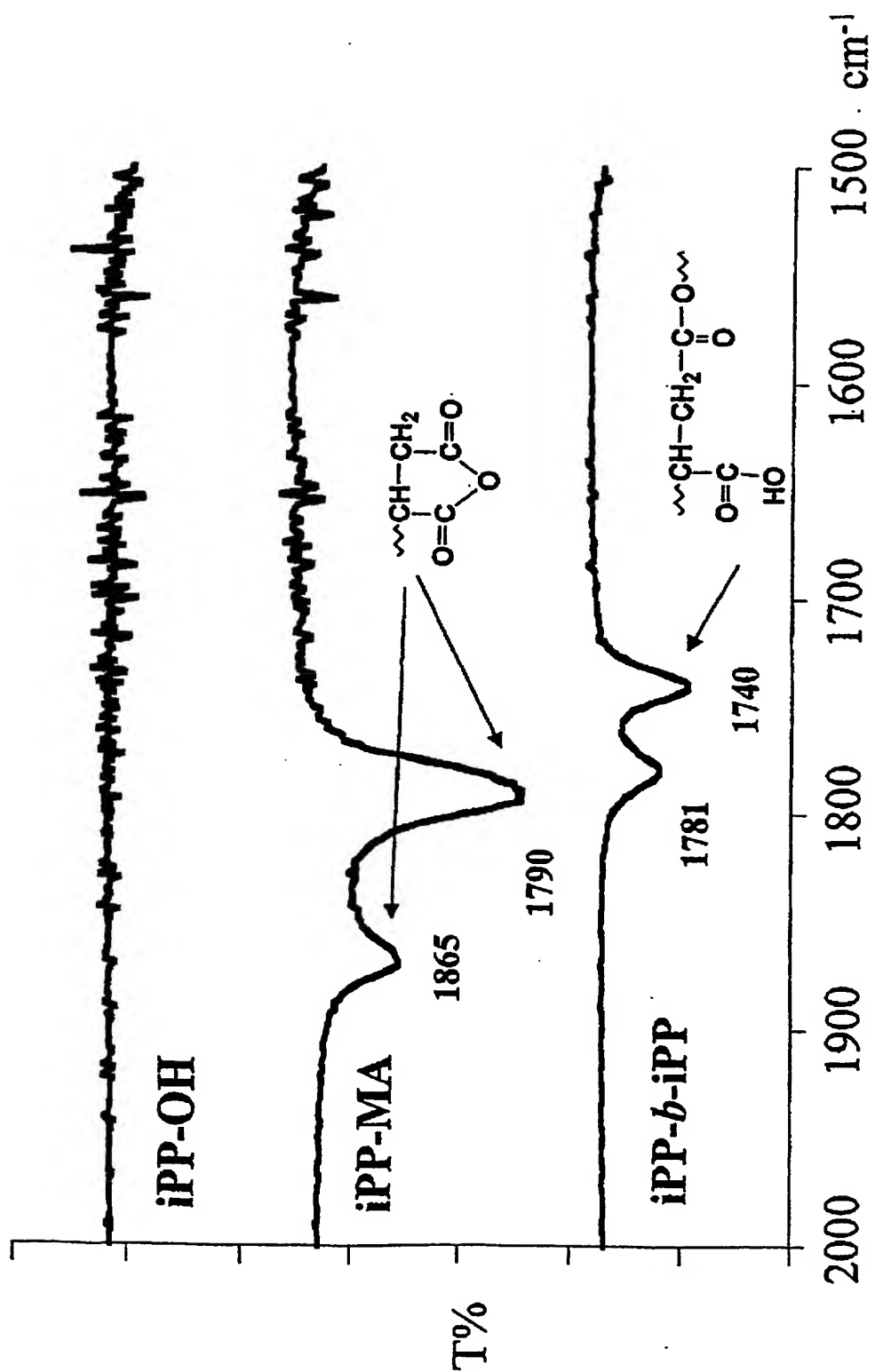


図 3 1

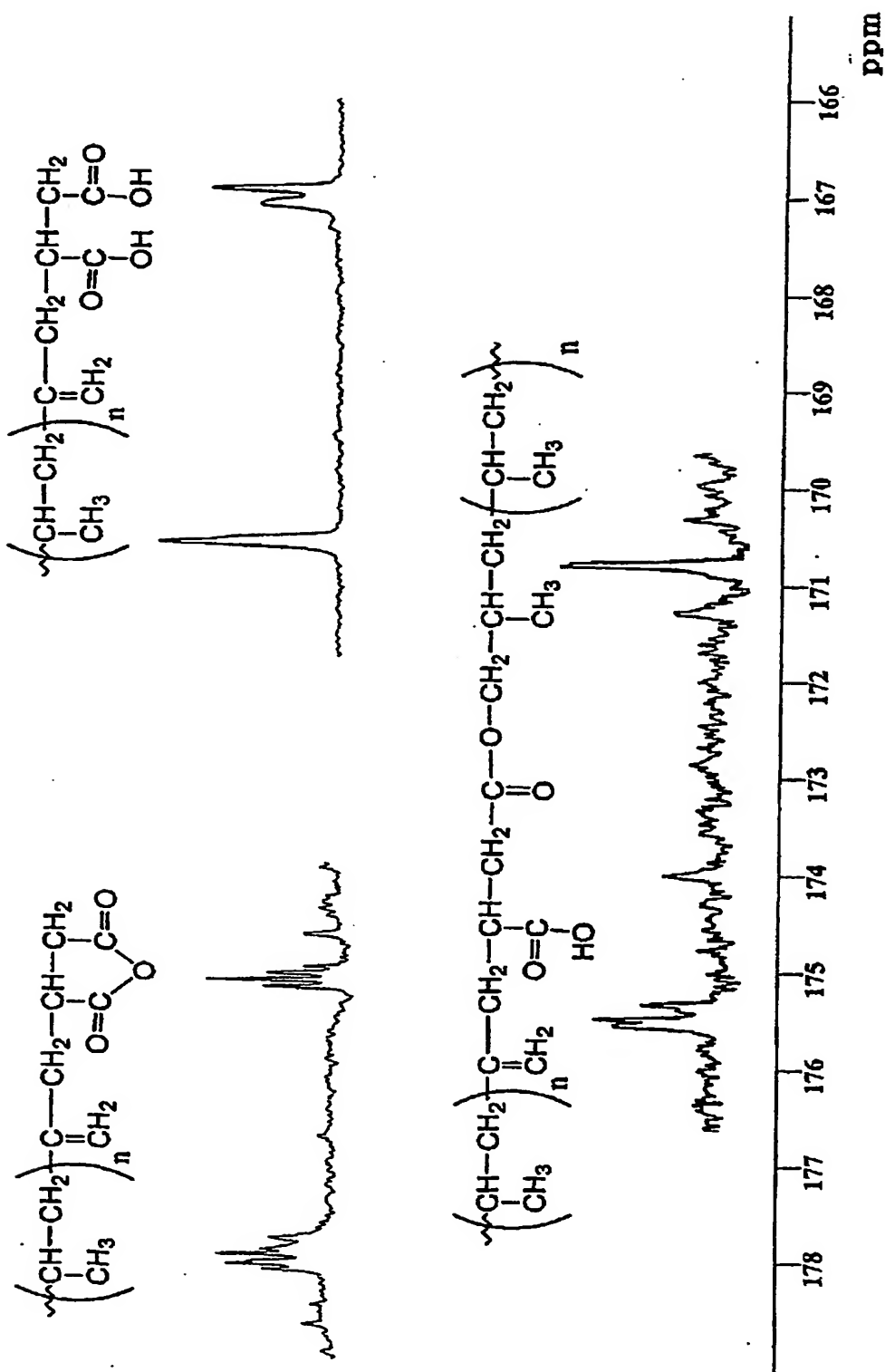


図 3 2

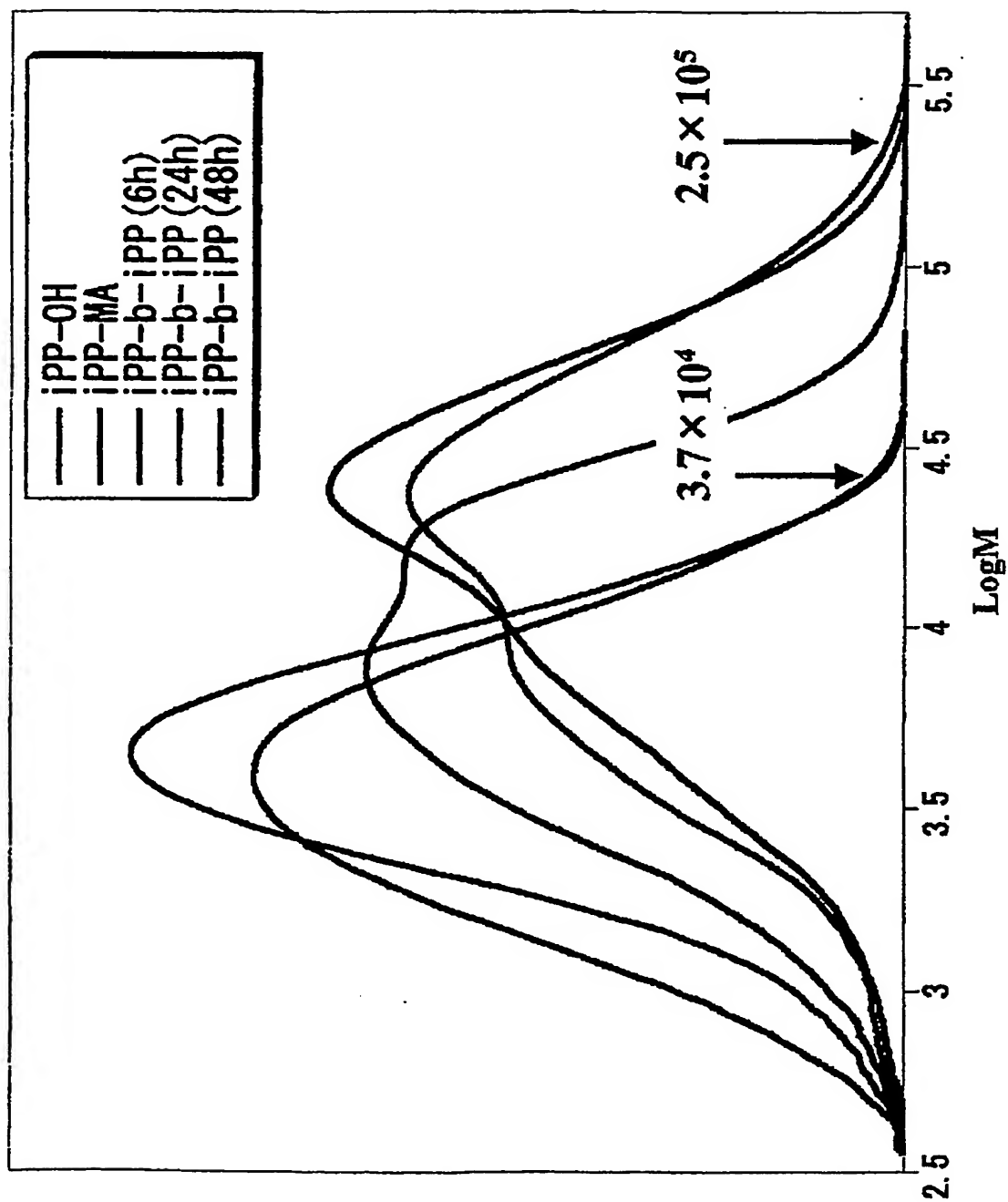


図 3 3

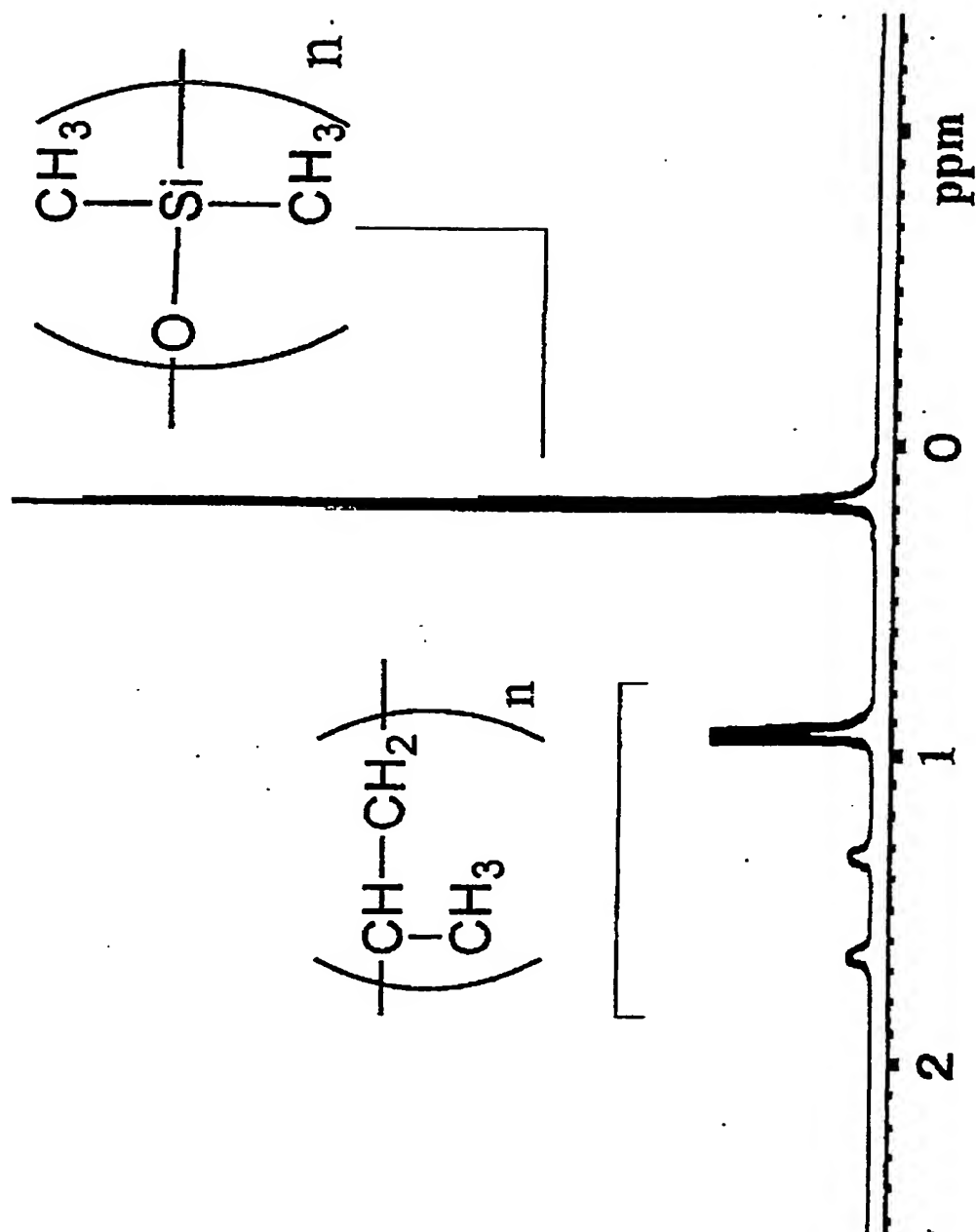


図 3 4

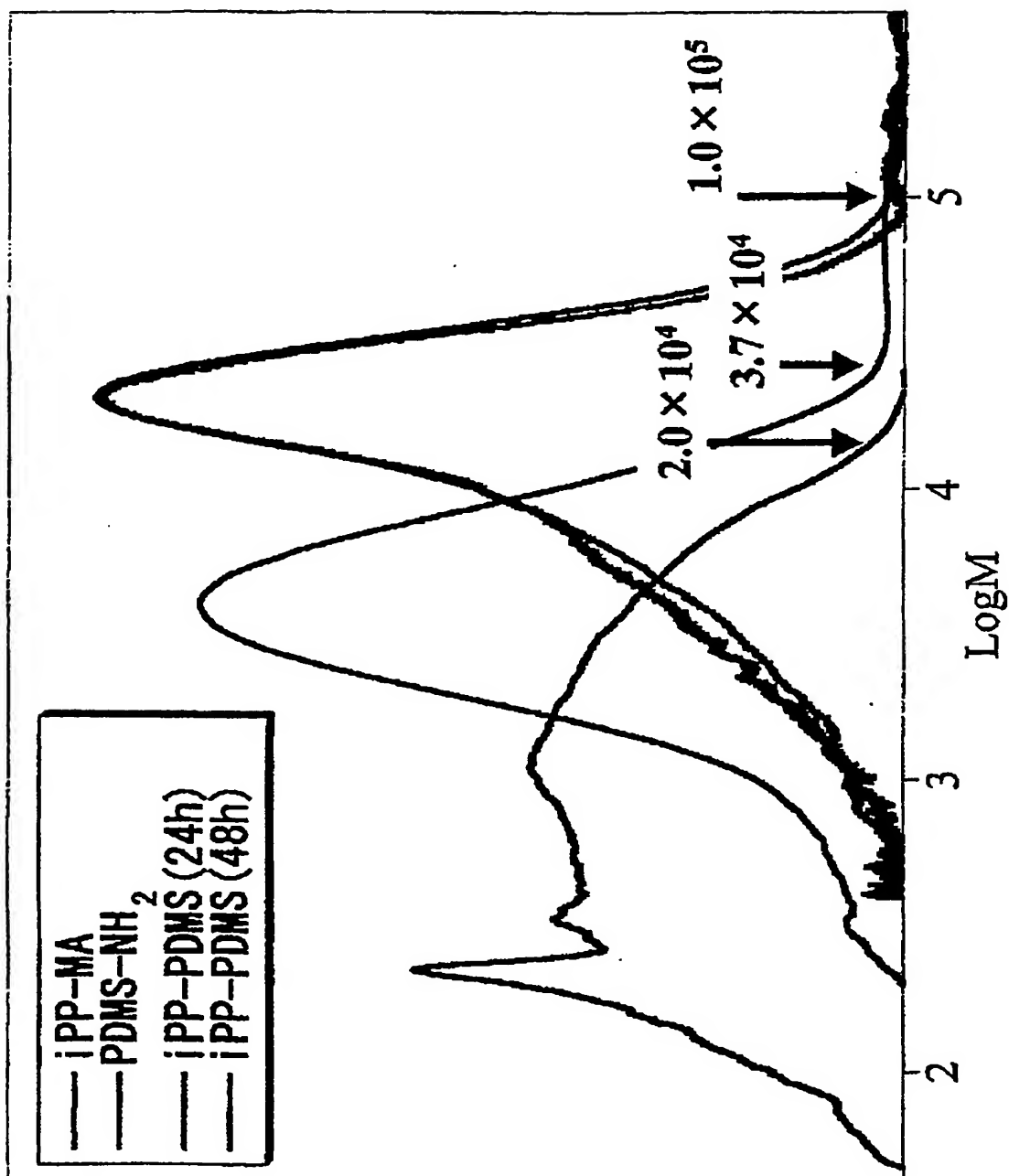
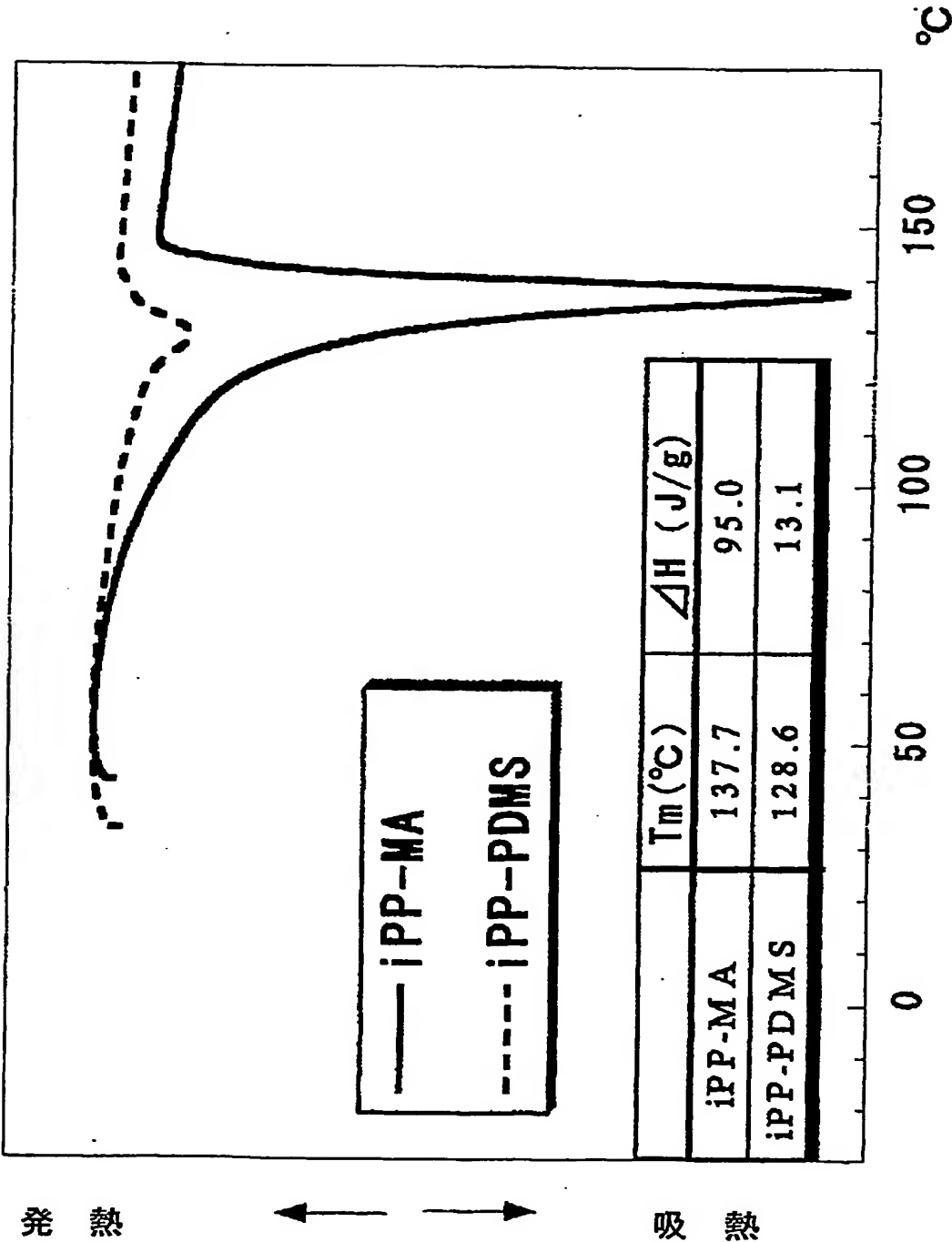


図 3 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.

PCT/JP01/10244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/00, C08G73/10, C08G77/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00-8/50, C08G73/10, C08G77/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 8-92312 A (Res. Dev. Corp. of Japan), 09 April, 1996 (09.04.1996), Claims; working examples 1 to 4 (Family: none) | 1-14 |
| PX | JP 2001-98022 A (Takashi SAWAGUSHI), 10 April, 2001 (10.04.2001), Claims; working examples 1 to 3; Figs. 1 to 3 (Family: none) | 1-14 |
| EX | JP 2002-60425 A (Toagosei Co., Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.2002), Claims (Family: none) | 1-14 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 February, 2002 (19.02.02)Date of mailing of the international search report
05 March, 2002 (05.03.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/10244

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F8/00, C08G73/10, C08G77/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F8/00-8/50, C08G73/10, C08G77/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 8-92312 A (新技術事業団)、1996. 04. 09、特許請求の範囲、実施例1-4 (ファミリーなし) | 1-14 |
| PX | JP 2001-98022 A (澤口 孝志)、2001. 04. 10、特許請求の範囲、実施例1-3、図1-3 (ファミリーなし) | 1-14 |
| EX | JP 2002-60425 A (東亜合成株式会社)、2002. 02. 26、特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 02. 02

国際調査報告の発送日

05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

This Page Blank (uspto)